



Rec'd PCT/PTO 21 JUL 2005  
PCT/R 2004/000063  
28 JAN. 2004

REC'D 05 APR 2004

WIPO

PCT

# BREVET D'INVENTION

10/543077

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 14 JAN. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr

BEST AVAILABLE COPY



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE


page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 @ W / 010801

REMISE DES PIÈCES DATE <b>24 JAN 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0300819</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <b>24 JAN. 2003</b> PAR L'INPI		<b>1</b> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE NOVAGRAAF TECHNOLOGIES 122, rue Edouard Vaillant 92593 LEVALLOIS PERRET Cedex	
Vos références pour ce dossier (facultatif) JPB/MC/EB-61109FR			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2</b> NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____	
<b>3</b> TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Tube souple réalisé à base de polypropylène, et procédé d'obtention d'un tel tube.			
<b>4</b> DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5</b> DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		CEP INDUSTRIE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue	ZI du Tiennon	
	Code postal et ville	16 33 55 01 SAINT-REMY-SUR-DUROLLE	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANÇAISE	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

REMISE DES PIÈCES DATE <b>24 JAN 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0300819</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		JPB/MC/EB-61109FR
<b>6 MANDATAIRE</b> <i>(s'il y a lieu)</i>		
Nom		REMONT
Prénom		Claude
Cabinet ou Société		NOVAGRAAF TECHNOLOGIES
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	122 rue Edouard Vaillant
	Code postal et ville	91 25 91 31 LEVALLOIS PERRET Cedex
	Pays	FRANCE
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.49.64.61.00
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.49.64.61.30
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé
Paiement échelonné de la redevance <i>(en deux versements)</i>		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention <i>(joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence)</i> : AG
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) REMONT Claude 92-4052		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 

L'invention concerne, de façon générale, un tube souple, résistant à la fissuration sous contrainte et formant barrière à la vapeur d'eau, ainsi qu'un procédé permettant de réaliser un tel tube.

5 Plus précisément l'invention concerne, selon le premier de ses aspects, un tube résistant à la fissuration sous contrainte et formant barrière à l'eau, essentiellement constitué d'une jupe souple allongée suivant une direction axiale et d'une tête comprenant au moins un orifice  
10 d'évacuation et une encolure formant une extension radiale de l'orifice et se raccordant à la jupe selon la direction axiale, la jupe et l'encolure au moins constituant un ensemble monobloc, la paroi du tube étant composée d'un mélange d'un nombre "n" au moins égal à 1 de polymères appartenant à la  
15 famille des copolymères-oléfines élaborés à partir de monomères en  $C_2$  à  $C_{10}$ .

Dans la définition générique précédente, le terme de "mélange" est compris au sens le plus large et englobe un matériau constitué d'un unique polymère, un tel matériau  
20 pouvant toujours être considéré comme formé d'un mélange de fractions complémentaires quelconques de ce même polymère.

Les corps pâteux, tels que les pâtes dentifrice, les produits pharmaceutiques, les produits de cosmétologie, les produits alimentaires, les produits d'hygiène, les produits de  
25 nettoyage, les corps gras, les graisses, les mastics et les colles sont souvent proposés dans des emballages du type tube souple. Ces tubes sont constitués d'un corps tubulaire de section constante, de forme circulaire, ovale ou autre. Le corps tubulaire, formant ce que l'on appelle dans ce qui suit  
30 la « jupe », a une première extrémité fermée généralement par thermosoudage et une seconde extrémité opposée, configurée de façon à constituer une tête de distribution des produits contenus dans la jupe. La tête de distribution est munie d'un

moyen de bouchage vissé, encliqueté ou autre, de type capsule dite « standard », capsule dite « service » ou autre.

D'une manière générale, le thermosoudage de la première extrémité du tube est réalisé après remplissage du tube avec  
5 le produit pâteux à conditionner.

La contenance du tube est l'une de ses caractéristiques essentielles. Dans le cas particulier d'un tube de section circulaire constante, la contenance est définie par la longueur et le diamètre de la jupe, c'est-à-dire par la  
10 longueur et le diamètre de la section circulaire de la jupe.

Pour extraire le produit du tube, le consommateur presse la paroi de la jupe, qui subit des déformations et des pliures, de plus en plus marquées, au fur et à mesure du vidage du tube.

15 La jupe du tube doit donc être réalisée en un matériau souple. Ce matériau doit être soudable thermiquement. Il doit également présenter des caractéristiques de résistance à la fissuration sous contrainte, d'imperméabilité à la vapeur d'eau et d'absence de jaunissement dans le temps sous l'effet  
20 des produits contenus dans le tube ou de la contamination dite « croisée » c'est-à-dire imputable à des agents de contamination externes au tube, pour répondre aux cahiers des charges de compatibilité des produits destinés à être conditionnés dans le tube.

25 Les tubes répondant à tous ces critères sont fabriqués le plus souvent par assemblage ou surmoulage de la tête de distribution réalisée par injection et de la jupe réalisée par extrusion. Un autre procédé, dit d'injection-soufflage, peu utilisé et coûteux, consiste à former la jupe par déplacement  
30 de l'empreinte d'un moule consécutivement à l'injection de la tête dans ce moule. Enfin, la jupe et la tête de distribution peuvent être réalisées par injection, en une seule opération.

La fabrication du tube par le procédé de l'injection présente de nombreux avantages : ce procédé remplace une

succession d'opérations par une opération unique ; il autorise une grande liberté de forme et supprime la soudure entre la tête et la jupe du tube, laquelle est une zone de rigidité, donc un facteur d'inconfort pour l'utilisateur.

5 Un premier polymère utilisé pour la fabrication de tubes souples par le procédé d'injection est le polyéthylène.

La première difficulté rencontrée pour réaliser un tube souple par le procédé de l'injection découle de la corrélation forte entre la résistance à la fissuration sous contrainte et  
10 la viscosité du polymère lorsqu'on utilise un polyéthylène.

La fissuration sous contrainte ou « stress-cracking » est un phénomène d'attaque physico-chimique d'un produit tensioactif sur un polymère. Ce phénomène se traduit par la formation de micro-fissures dans le polymère pouvant aller  
15 jusqu'à l'éclatement de la paroi. Le risque d'éclatement est particulièrement important au voisinage de l'extrémité thermosoudée.

Les produits contenus dans le tube sont plus ou moins chargés en produits tensio-actifs et peuvent donc provoquer la  
20 fissuration ou l'éclatement de la paroi.

Afin de caractériser la résistance du matériau à la fissuration sous contrainte, les tubes sont testés de la façon suivante :

Le tube est rempli d'une solution tensio-active à 0.3%,  
25 par exemple d'IGEPAL CO 630 ou de NONYLPHENOL ETHOXYLE dans de l'eau distillée, et soudé à une extrémité par pincement à chaud. Le tube est placé dans une étuve à 55°C pendant 24 heures. En sortie d'étuve, on applique une pression de 2 bars à 4,5 bars pendant 2 à 10 secondes, conformément au cahier des  
30 charges du donneur d'ordre. A la sortie de l'étuve, le tube ne doit présenter aucune fuite à la soudure, ni aucune fissure ou déchirure de la paroi.

Les polyéthylènes qui répondent au cahier des charges de la fissuration sous contrainte sont fortement visqueux.

Pour injecter ces polymères fortement visqueux, on est conduit à augmenter l'épaisseur de la paroi du tube.

Le Tableau 1 ci-après décrit la relation entre la pression d'injection demandée et l'épaisseur de la paroi du tube lorsque le matériau injecté est un polyéthylène dont l'indice de fluidité (MFI) est de 5g/10mn selon la norme (ISO 1133) et pour deux exemples de tubes :

- en premier lieu, un tube de 19mm de diamètre, de longueur de jupe de 56mm, pour une contenance comprise entre 5 et 9 ml, et

- en deuxième lieu, un tube de 35 mm de diamètre , de 125mm de longueur de jupe, et de 75ml de contenance.

FORMAT DU TUBE	Epaisseur de paroi	Pression d'injection
5/9ml	0.45	2500 bars
	0.52	2000 bars
	0.60	1500 bars
75ml	0.60	3 200 bars impossible
	0.70	2 700 bars impossible
	0.80	2 100 bars

Tableau 1

Dans l'hypothèse d'un polymère de grade 5 et d'un tube de contenance 75 ml et de longueur de jupe de 125mm, lorsque les épaisseurs de paroi sont de 0.6 et 0.7 mm, les pressions d'injection à mettre en œuvre sont inaccessibles. Selon la pression retenue, on aboutit soit à la destruction de la matière par dépassement de la vitesse limite de cisaillement, soit à un non-remplissage du moule, la matière s'étant solidifiée en cours de parcours, soit à une destruction de la matière par dépassement de la température limite.

D'une façon générale, le polyéthylène est donc mieux adapté aux tubes de petite ou moyenne dimension, de façon à

limiter l'épaisseur de paroi imposée par la forte viscosité du matériau.

L'utilisation d'un mélange à base de polypropylène permet de sortir de cette problématique puisque les polypropylènes présentent, en général, à la fois un indice de fluidité relativement élevé et une résistance à la fissuration sous contrainte acceptable y compris lorsque l'indice de fluidité est relativement élevé. Le mélange est ainsi facilement injectable en raison de sa fluidité.

Le principal obstacle à l'utilisation du polypropylène résulte de sa rigidité, en général bien supérieure à celle du polyéthylène, ce qui limite a priori leur utilisation pour la fabrication des tubes souples.

Corrélativement, les polypropylènes présentent une mémoire de pli, un blanchiment au pli, et une odeur âcre peu acceptable lorsqu'ils sont trop rigides.

Le deuxième obstacle résulte de la moindre propriété de barrière à l'eau du polypropylène, en général inférieure à celle des polyéthylènes généralement utilisés pour fabriquer la jupe des tubes souples.

La demande de brevet international W0 01/68355 décrit un tube souple obtenu par le procédé de l'injection et la paroi est constituée d'un polyéthylène ou d'un mélange de polyéthylènes. Bien que permettant d'aboutir à un tube conforme au cahier des charges sous certaines conditions, l'utilisation d'un tel polymère conduit à des situations limites dans lesquelles la paroi du tube présente une rigidité excessive ou une faible imperméabilité, mais également à des situations dans lesquelles le tube n'est pas injectable.

Le brevet européen EP 0 856 473 décrit un conditionnement, notamment un tube, réalisé par le procédé de l'injection et dont la paroi est constituée d'un mélange d'un homopolymère de propylène et d'un copolymère de propylène et d'éthylène.



Cette solution, limitative dans les choix proposés, ne définit ni la rigidité, ni les caractéristiques de barrière à l'eau de la paroi du tube, alors que le problème essentiel posé par l'utilisation du polypropylène découle de la contradiction entre ces deux contraintes.

Le document EP 0 856 473 n'aborde pas non plus les difficultés d'industrialisation liées à la mise en œuvre des matériaux proposés.

Dans ce contexte l'invention vise notamment à proposer un tube dont la paroi soit à la fois souple et développe un effet barrière efficace vis-à-vis de l'eau.

A cette fin, le tube de l'invention, par ailleurs conforme à la définition générique qu'en donne le préambule ci-dessus, est essentiellement caractérisé :

- en ce qu'il présente, à la moitié de sa longueur suivant la direction axiale, depuis l'extrémité de la jupe distante de la tête jusqu'à l'extrémité de l'encolure formant l'orifice d'évacuation, une épaisseur de paroi comprise entre 0.30 mm et 1.00 mm,

- en ce qu'au moins un polymère du mélange appartient à la famille des polypropylènes,

- en ce que le mélange constitutif de la paroi du tube présente un module de flexion compris entre 700 MPa et 80 MPa, et de préférence compris entre 500 MPa et 120 MPa selon la norme NF EN ISO 178, et

- et en ce que, chaque polymère présentant un module de flexion défini selon la norme NF EN ISO 178 et étant par convention affecté d'un rang "i" qui, dans un classement des "n" polymères du mélange par ordre décroissant de leurs modules de flexion  $\mu_i$  respectifs, situe ce polymère entre un premier polymère ( $i=1$ ) de rigidité maximale et un dernier polymère ( $i=n$ ) de rigidité minimale, et chaque polymère intervenant dans le mélange selon un pourcentage  $x_i$  en poids par rapport au poids total du mélange, le mélange présente un

facteur Kd de dispersion des modules de flexion au plus égal à 3 ou à 2.2 selon qu'il contient un polyéthylène ou non, de préférence au plus égal à 2 dans ces deux cas, et plus préférentiellement au plus égal à 1.5, ce facteur de dispersion Kd étant défini par :

$$Kd = \sum_{i=1}^n \left[ \left( \sum_{j=1}^{i-1} x_j \right) \cdot (v_{1,i-1} - v_{1,i})^2 + x_i \cdot (\lambda_i - v_{1,i})^2 \right] / v_{1,i}^2, \text{ où :}$$

$$\lambda_i = \text{MAX} (\mu_i, 1500 \text{ MPa}), \text{ et où } v_{p,q} = \left( \sum_{i=p}^q x_i \cdot \lambda_i \right) / \left( \sum_{i=p}^q x_i \right).$$

Les formules précédentes doivent être interprétées comme utilisant implicitement la convention d'écriture classique exprimée par la relation :

$$\forall Z, s < r \Rightarrow \left( \sum_r^s Z \right) = 0.$$

Le premier polymère peut être un copolymère de propylène et d'éthylène.

En particulier, le premier polymère est un polypropylène copolymère hétérophasique de propylène et d'éthylène.

Le polymère le plus rigide peut avantageusement avoir un module de flexion au plus égal à 850 MPa, ce dont il résulte que le mélange constitutif de la paroi du tube est fortement barrière à l'eau.

Le premier polymère peut en outre avoir un module de flexion au plus égal à 500 MPa.

Le mélange comprend par exemple au moins un deuxième polymère.

Dans ce cas, le deuxième polymère a de préférence un module de flexion supérieur à 70 MPa, et intervient dans le mélange dans une proportion comprise entre 15% et 85%, de préférence entre 25% et 75%.

Le deuxième polymère peut aussi avoir un module de flexion inférieur à 70 MPa et être présent dans le mélange

dans une proportion inférieure à 50%, de préférence comprise entre 15% et 40%.

Le deuxième polymère peut être constitué par un copolymère d'éthylène-oléfine linéaire en C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, ce deuxième polymère ayant un indice de fluidité (MFI) mesuré selon la norme ISO 1133 compris entre 3g/10mn et 15g/10mn, et de préférence compris entre 4g/10mn et 12g/10mn.

En particulier, le deuxième polymère peut être constitué par un copolymère d'éthylène-octène.

Néanmoins, le deuxième polymère peut aussi être un polypropylène ou un copolymère hétérophasique de propylène et d'éthylène.

Le premier polymère, qui peut éventuellement être le seul polymère utilisé, présente avantageusement un module de flexion inférieur à 250 MPa pour une contenance du tube au moins égale à 30 ml.

Il peut être généralement avantageux que tout polymère de la famille des polypropylènes entrant dans la composition du mélange constitutif de la paroi ait un indice de fluidité (MFI) mesuré selon la norme ISO 1133 au plus égal à 100g/10mn, et de préférence au plus égal à 20g/10mn.

La longueur d'un tube conforme à l'invention peut être comprise entre 40 et 85 mm, ou comprise entre 85 et 200 mm.

Le tube de l'invention peut typiquement être obtenu par injection dans un moule d'injection comprenant un noyau et une empreinte, le noyau comprenant lui-même une partie centrale dont une extrémité libre est en appui de centrage sur l'empreinte au moins pendant la phase d'injection de la jupe du tube.

L'extrémité libre de la partie centrale du noyau comporte avantageusement des canaux d'alimentation, auquel cas le tube présente, à son extrémité d'injection, une paroi sommitale au moins partiellement formée de secteurs correspondant aux canaux d'alimentation.

Dans ce cas, les largeurs cumulées des secteurs, dans leurs zones de raccordement avec la face parallèle à la direction axiale de l'orifice, représentent utilement au moins 15%, et de préférence plus de 25%, du périmètre de la face.

5 Chacun de ces secteurs peut avoir une largeur qui croît depuis un point d'injection du moule suivant une direction radiale centrifuge jusqu'aux points de raccordement des secteurs avec la face de l'orifice.

10 Par ailleurs, la paroi de l'orifice présente de préférence une zone d'étranglement annulaire située au-delà des secteurs.

La paroi de l'orifice peut éventuellement se prolonger par un anneau de matière situé dans un plan perpendiculaire à l'axe, sous l'extrémité de l'encolure.

15 De préférence, la partie centrale du noyau du moule d'injection est mobile, et la paroi sommitale de l'extrémité du tube est formée sans ajourage, après recul de la partie centrale mobile d'une distance correspondant à l'épaisseur voulue pour cette paroi sommitale.

20 L'extrémité libre de la partie centrale du noyau peut être en forme de cône rentrant, l'angle  $\gamma$  formé par la portée d'appui de cette extrémité libre sur l'empreinte avec le plan perpendiculaire à l'axe longitudinal du tube étant alors compris entre  $15^\circ$  et  $45^\circ$ , ou même entre  $15^\circ$  et  $20^\circ$ .

25 L'extrémité libre de la partie centrale du noyau peut aussi être en forme de tronc de cône saillant, l'angle  $\beta$  formé par la portée d'appui du tronc de cône saillant de cette extrémité libre sur l'empreinte avec le plan perpendiculaire à l'axe longitudinal du tube étant alors compris entre  $35^\circ$  et  
30  $45^\circ$ .

L'extrémité libre de la partie centrale du noyau peut encore être en forme de cône rentrant dans sa partie interne au tronc de cône saillant, l'angle  $\delta$  formé par la portée d'appui du cône rentrant de cette extrémité libre sur

l'empreinte avec le plan perpendiculaire à l'axe longitudinal du tube étant inférieur à  $45^\circ$ , de préférence compris entre  $15^\circ$  et  $20^\circ$ .

La tête comprend par exemple un moyen de fixation monobloc de type embout et un réducteur monobloc, l'embout et le réducteur étant situés dans le prolongement de l'orifice dans l'axe XX', la paroi sommitale de l'embout formant le réducteur, l'orifice du réducteur étant obtenu par découpe après le formage du tube par injection, le tube, l'embout, et le réducteur constituant ainsi un ensemble monobloc formé par injection en une opération.

De préférence, la paroi de l'embout monobloc porte un filet artilleur.

Par ailleurs, il est possible de prévoir que le tube de l'invention soit équipé d'un moyen de bouchage muni d'un picot de forme conique, que le picot pénètre dans l'orifice du réducteur monobloc, et que le picot mette en tension radiale centrifuge la paroi du réducteur au voisinage de l'orifice d'ouverture.

La tête peut comprendre un moyen de fixation monobloc de type embout situé dans le prolongement de l'orifice dans l'axe XX', le tube et le moyen de fixation constituant un ensemble monobloc formé par injection en une opération.

Le tube peut être équipé d'un accessoire rapporté de type moyen de distribution de type réducteur rapporté ou canule rapportée, ou moyen de fixation de type embout rapporté formant réducteur ou canule, ou moyen de bouchage de type capsule service, l'accessoire rapporté étant situé dans le prolongement de l'orifice dans l'axe XX'.

L'accessoire rapporté peut être équipé d'une cheminée dont une face externe est conjuguée avec la face parallèle à l'axe XX' de l'orifice, après introduction de la cheminée à l'intérieur de l'orifice.

Dans ce cas, il est avantageux que la cheminée de l'accessoire rapporté mette la paroi latérale de l'orifice en tension radiale centrifuge.

5 Dans le cas où l'accessoire rapporté est non amovible, la cheminée de l'accessoire rapporté est par exemple équipée d'un dispositif de pénétration de forme conique, la face externe de la cheminée étant radialement en retrait par rapport au dispositif de pénétration.

10 L'invention concerne également un procédé pour réaliser un tube souple constitué d'une jupe et d'une tête comprenant au moins un orifice d'évacuation et une encolure formant une extension radiale de l'orifice et se raccordant à la jupe, la jupe et l'encolure au moins formant un ensemble monobloc, résistant à la fissuration sous contrainte et barrière à  
15 l'eau, ce procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

- utiliser comme matériau constitutif de la paroi un mélange d'un nombre "n" au moins égal à 1 de polymères appartenant à la famille des copolymères-oléfines élaborés à partir de monomères en C<sub>2</sub> à C<sub>10</sub>, un polymère au moins appartenant à la famille des polypropylènes, le mélange constitutif de la paroi présentant un module de flexion compris entre 700 et 80 Mpa, de préférence compris entre 500 et 120 Mpa selon la norme NF EN ISO 178, et à

25 - réaliser la jupe et la tête du tube par injection en une seule opération d'injection du mélange dans un moule d'injection comprenant une empreinte et un noyau, ledit noyau comprenant une partie centrale dont une extrémité supérieure libre est en appui de centrage sur l'empreinte au moins pendant l'injection de la jupe.  
30

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront clairement de la description qui en est faite ci-après, à titre indicatif et nullement limitatif, en référence aux dessins annexés dans lesquels :

Les figures 1 et 2 représentent une vue de face d'un premier et d'un deuxième exemples du tube de l'invention, observés après fermeture de l'extrémité de remplissage.

5 Les figures 3A, 3B, 3C et 3D sont quatre plans de coupe de la tête du tube représenté en figure 1, selon quatre modes de réalisation différents.

La figure 4 représente un moule de l'art antérieur, utilisable pour réaliser un tube par injection,

10 La figure 5 représente un moule utilisable pour injecter un tube conforme à l'invention,

La figure 6 représente schématiquement les nappes d'écoulement lors de l'injection du tube de l'invention,

La figure 7 est une vue agrandie et en perspective de la partie notée VII dans la figure 5,

15 La figure 8 représente schématiquement une vue en perspective de la tête du moule, à utiliser pour l'injection du tube de l'invention, selon un premier mode de réalisation,

20 La figure 9 est une vue en coupe de la tête du tube et de la zone correspondante du moule, réalisées selon un premier mode de réalisation du tube, et obtenues pendant la phase d'injection de la jupe du tube, selon l'axe IX-IX de la figure 8.

25 La figure 9A est une vue en coupe de la tête du tube et de la zone correspondante du moule, réalisées selon un autre mode de réalisation et observées pendant la phase d'injection de la jupe du tube, selon le même axe IX-IX,

La figure 10 est une vue de dessus de la paroi sommitale du tube lorsque le noyau du moule est en appui de centrage sur l'empreinte de ce moule,

30 Les figures 11A, 11B, 11C et 11D sont quatre plans de coupe représentant quatre exemples d'assemblage avec un accessoire rapporté, la tête du tube étant conforme aux modes de réalisation représentés aux figures 3A, 3B, 3C et 3D,

l'encolure étant représentée conformément aux premier et deuxième exemples du tube de l'invention.

Comme annoncé précédemment, l'invention concerne un tube essentiellement composé d'une jupe souple 1 allongée  
5 suivant une direction axiale  $XX'$ , et d'une tête 2 comprenant au moins un orifice d'évacuation 3 et une encolure 4 formant une extension radiale de l'orifice et se raccordant à la jupe 1 selon la direction axiale  $XX'$ , la jupe et l'encolure au moins constituant un ensemble monobloc, comme représenté aux  
10 figures 1, 2, 3A, 3B, 3C et 3D.

Les contenances des tubes usuellement proposées sur le marché sont comprises entre 2 et 500ml. Les rapports des longueurs de jupes aux diamètres de celles-ci, tels qu'habituellement constatés sur le marché, sont compris entre  
15 2,5 et 6, et de préférence voisins de 4.

L'invention s'applique de préférence aux formats en vigueur sur le marché, et respecte donc un rapport de longueur de jupe par rapport au diamètre compris entre 2,5 et 6, de préférence voisin de 4.

20 Selon la contenance du tube, et selon le rapport longueur de jupe/diamètre du tube, la longueur de la jupe est donc comprise entre 40 et 200 mm.

Par ailleurs, les produits contenus dans l'enveloppe souple sont plus ou moins chargés en eau.

25 A l'heure actuelle, en particulier en cosmétologie, les produits conditionnés évoluent vers des émulsions à base aqueuse. Le conditionnement de ces produits doit donc répondre à des critères d'imperméabilité à la vapeur d'eau de plus en plus sévères afin d'éviter une trop forte perte de poids par  
30 évaporation de l'eau à travers la paroi souple, et par voie de conséquence une modification du caractère « pâteux » de la crème conditionnée dans le tube. La mesure de la perméabilité à l'eau étant toujours effectuée en pourcentage de la perte de poids de la crème par évaporation, par rapport au poids



initial de crème contenu dans le tube, la perte de poids s'exprime donc sous la forme d'un ratio qui dépend simultanément de la porosité à l'eau de la paroi et du rapport entre la surface d'évaporation, c'est-à-dire la surface de la jupe, et le volume de crème contenu dans le tube.

Le test d'imperméabilité à l'eau consiste à placer les tubes, préalablement remplis du produit à tester et soudés, dans une étuve dont la température est comprise, selon les tests, entre 40° et 55°C, généralement entre 45 et 50°C pendant une période de temps comprise, selon les tests, entre 1 semaine et 16 semaines, le plus fréquemment entre 2 et 8 semaines.

Selon la nature de la crème, la dimension du tube, le volume de crème contenu dans le tube, l'exigence d'effet barrière du cahier des charges, la durée d'exposition dans l'étuve et la température de l'étuve, la perte de poids doit être inférieure à 2%, 3%, 5% ou 8% dans l'hypothèse la moins contraignante.

A titre d'exemple, une perte de poids de 5% pour une quantité de crème de 5 grammes représente une évaporation de 0.25 grammes d'eau. Ceci est donc un test extrêmement contraignant dans l'hypothèse d'un conditionnement dans un tube de diamètre 19 mm et d'une exposition du tube dans une étuve à 45°C pendant 8 semaines.

De façon générale, le test est d'autant plus difficile que la taille du tube est réduite : plus la contenance du tube est faible, plus le ratio de surface d'évaporation constitué par la jupe par rapport au volume de crème contenu augmente.

Pour la même raison, la difficulté du test augmente lorsque le tube n'est que partiellement rempli, ce qui contribue également à augmenter le ratio de surface d'évaporation par rapport au volume de crème contenu dans le tube.

En résumé, la perte en poids est liée d'une part à la caractérisation du matériau proprement dit, c'est-à-dire sa porosité, d'autre part à un ensemble de caractéristiques liées à la relation entre le contenant (la crème) et le contenu (le tube).

Ces caractéristiques sont :

- l'objectif de perte de poids qui varie de façon importante selon que le client privilégie la souplesse de la paroi ou l'effet barrière à la vapeur d'eau,

- le volume de crème effectivement conditionné dans le tube,

- la surface d'évaporation représentée par la surface de la jupe,

- l'épaisseur de la paroi,

- les conditions du test de perte de poids, c'est-à-dire, le nombre de jours d'exposition dans l'étuve, et la température de l'étuve, et

- les composants de la crème contenue dans le tube.

Enfin, la jupe du tube doit être souple pour permettre l'évacuation des produits pâteux contenus dans celui-ci, par simple pression de l'utilisateur sur la paroi.

Les polypropylènes sont des polymères dont les modules de flexion sont le plus souvent plus élevés que les modules de flexion des polyéthylènes généralement utilisés dans la fabrication des tubes par injection, et varient dans des proportions très importantes, de 60 MPa à 2000 MPa, voire 2500 MPa, selon la norme ISO 178, en fonction de leur structure chimique, et notamment de la quantité d'éthylène copolymérisée dans le polymère.

La porosité de la paroi étant directement liée à son module de flexion, les tubes dont la paroi offre une barrière à l'eau suffisante sont trop rigides, et les tubes souples sont à la fois insuffisamment imperméables à l'eau et difficilement injectables.

Lorsque le tube est réalisé dans un matériau constitué de polymères dont l'un au moins est un polypropylène, ce matériau doit donc être caractérisé par un module de flexion suffisamment élevé pour définir une imperméabilité compatible avec la perte de poids recherchée, et suffisamment bas pour disposer d'une paroi dont la souplesse est conforme à l'usage du tube, la souplesse étant simultanément fonction de l'épaisseur de la paroi et du module de flexion du matériau la constituant.

A chaque fois que cela est possible, il est d'une façon générale préférable d'utiliser un polymère unique lorsque le matériau de la paroi est à base de polypropylène.

Néanmoins, l'utilisation d'un matériau unique suppose que le module de flexion du polymère dont on dispose corresponde exactement à l'objectif de souplesse et de perte de poids recherché, le polypropylène retenu devant en outre être injectable dans le parcours d'écoulement défini par l'épaisseur et la longueur de la paroi du tube.

Il est donc plus fréquemment nécessaire de recourir à des mélanges de polymères pour obtenir le résultat recherché.

Les analyses effectuées sur des mélanges réalisés et testés conduisent aux observations suivantes :

En premier lieu, la variation de la perte en poids des produits conditionnés dans les tubes n'est pas linéaire avec la variation du module de flexion de la paroi, le module de flexion diminuant plus rapidement que ne se dégrade la perte en poids des produits contenus dans le tube, lorsque le module de flexion du polypropylène est élevé, supérieur au module de flexion maximum acceptable. Plus particulièrement, il a été constaté qu'au delà de 1500 MPa, l'augmentation du module de flexion du polymère n'a plus d'influence notable sur la perte de poids observée.

En deuxième lieu, la perte en poids augmente très rapidement lorsque le module de flexion du polymère le plus

souple est très faible et lorsque simultanément ce polymère est utilisé dans un pourcentage très important et tout particulièrement supérieur à 50%.

Il en résulte qu'il est préférable d'atteindre un objectif de flexion donné par les mélanges les plus homogènes possibles.

En d'autres termes :

- le module de flexion du polymère le plus rigide doit être le plus bas possible,

10 - le module de flexion du polymère le plus souple doit être aussi élevé que possible, et

- les pourcentages des différents polymères constitutifs du mélange doivent être aussi équilibrés que possible, le module de flexion d'un mélange étant toujours 15 plus bas que la moyenne des modules de flexion des polymères constituant le mélange lorsque ce mélange est équilibré entre ses différents constituants.

L'intuition des phénomènes précédemment évoqués et l'observation de nombreux mélanges ont conduit à imaginer une loi permettant d'optimiser le compromis à faire entre la 20 nécessité de réduire la perte de poids et celle de donner au tube une souplesse propre à rendre son utilisation facile et agréable.

Plus précisément, on considère, de façon totalement 25 générique, des mélanges à "n" polymères où "n" est un nombre entier qui, pour des raisons de simplicité, est au moins égal à 1, le terme de "mélange" pour la valeur "n=1" étant formellement justifié par le fait qu'un matériau constitué d'un unique polymère est de toute façon assimilable à un 30 mélange de fractions complémentaires de ce même polymère, chaque polymère appartenant à la famille des copolymères oléfines élaborés à partir de monomères en C<sub>2</sub> à C<sub>10</sub>.

La paroi présente, à la moitié de la longueur H du tube suivant sa direction axiale XX' depuis l'extrémité 121 de la

jupe distante de la tête jusqu'à l'extrémité 123 de l'encolure 4 formant l'orifice d'évacuation 3 une épaisseur comprise entre 0,30 et 1,00 mm.

Un polymère au moins du mélange appartient à la famille des polypropylènes, le mélange présentant un module de flexion compris entre 700 MPa et 80 MPa, et de préférence comprise entre 500 et 120 MPa selon la norme NF EN ISO 178

Par convention, les polymères sont classés dans le mélange par ordre de rigidité décroissante, chaque polymère prenant ainsi un rang noté "i" qui vaut 1 pour le premier polymère, par définition le plus rigide, et qui vaut "n" pour le dernier polymère, par définition le moins rigide.

Par ailleurs, chaque polymère de rang "i" intervient dans le mélange selon un pourcentage  $x_i$  en poids du poids total du mélange, et présente un module de flexion  $\mu_i$  défini selon la norme NF EN ISO 178, et dont la valeur constitue une mesure de la rigidité de ce polymère.

La loi précédemment évoquée fait appel à un paramètre ou "facteur de dispersion" noté  $K_d$ , lié aux modules de flexion des différents polymères du mélange, et défini par :

$$K_d = \sum_{i=1}^n \left[ \left( \sum_{j=1}^{i-1} x_j \right) \cdot (v_{1,i-1} - v_{1,i})^2 + x_i \cdot (\lambda_i - v_{1,i})^2 \right] / v_{1,i}^2, \text{ où :}$$

$$\lambda_i = \text{MAX} (\mu_i, 1500 \text{ MPa}), \text{ et où } v_{p,q} = \left( \sum_{i=p}^q x_i \cdot \lambda_i \right) / \left( \sum_{i=p}^q x_i \right).$$

Comme le comprendra aisément l'homme de métier, "MAX" désigne la fonction de sélection du maximum et le symbole "sigma" désigne un opérateur de sommation, ce dernier satisfaisant à la convention d'écriture classique exprimée par la relation :

$$\forall Z, s < r \Rightarrow \left( \sum_r^s Z \right) = 0.$$

Selon un aspect essentiel de l'invention, le facteur de dispersion Kd du mélange est au plus égal à 3 ou à 2.2 selon que le mélange contient un polyéthylène ou non, de préférence au plus égal à 2 dans ces deux cas, et, plus avantageusement encore, au plus égal à 1.5.

L'invention peut ainsi définir une plage de matériaux dont le module de flexion permet d'adapter précisément les caractéristiques de souplesse et d'imperméabilité à l'utilisation recherchée, et notamment à l'objectif de perte de poids, à la dimension du tube, à sa contenance, et à la forme de la tête.

L'invention permet simultanément de définir, pour tout objectif de module de flexion, la composition du mélange qui minimise la perte de poids.

Il a par ailleurs été constaté que le comportement à la flexion du polyéthylène (PE) et celui du polypropylène (PP) étaient de nature différente. En effet, si le confort d'utilisation d'un tube est strictement proportionnel au module de flexion de la paroi de ce tube pour une nature chimique donnée de cette paroi, il n'en est pas de même si l'on compare des tubes dont les parois sont réalisées suivant la voie PP/PP (c'est-à-dire où les premier et deuxième polymères sont des polypropylènes), suivant la voie PP/PE (c'est-à-dire où le premier polymère est un polypropylène et où le deuxième polymère est un polyéthylène), ou suivant la voie PE/PE (c'est-à-dire où les premier et deuxième polymères sont des polyéthylènes).

Il convient donc de comparer avec prudence les modules de flexion de deux matériaux dont les compositions en PE et PP sont différentes.

Enfin, lorsque le PE est utilisé comme simple additif au PP, la résistance à la fissuration sous contrainte du mélange PP/PE conforme au cahier des charges peut être obtenue avec des PE beaucoup plus fluides que dans la voie PE/PE, par

exemple avec des polyéthylènes dont l'indice de fluidité (MFI) est au plus égal à 15g/10mn, de préférence au plus égal à 12g/10mn, c'est à dire compris entre 3g/10mn et 15g/10mn, de préférence compris entre 4g/10mn et 12g/10mn.

5           Le Tableau 2 illustre les résultats de souplesse et de perméabilité de tubes réalisés par le procédé de l'injection et dont le matériau de base comprend au moins un premier polymère de la famille des polypropylènes. Les résultats sont présentés pour trois premiers polymères de polypropylènes  
10 différents, parmi lesquels deux sont associés avec un second polymère.

          Les résultats de souplesse du tube sont illustrés par la valeur du module de flexion. Les résultats de perméabilité sont des valeurs relatives par rapport à une référence de 100  
15 qui représente la perte de poids d'un tube fortement barrière, c'est-à-dire conforme au cahier des charges de la perte en poids pour un tube de diamètre 19 mm, de longueur de jupe de 56 mm avant soudure, dans lequel on a conditionné un volume de crème de 5ml.

20           Cette base 100 correspond approximativement à une perte en poids inférieure à 2% pour un tube placé dans une étuve à 50° pendant 14 jours ou inférieure à 5% pour un tube placé dans une étuve à 45° pendant 56 jours.

Tableau 2

Premier polymère		CLYRELL EC 140 P (SOLUTION 1)										ADFLEX X 500 F (SOLUTION 2)										ADFLEX C 200 F (SOLUTION 3)						
		Module $\mu$ observé : 733										$\mu$ observé : 399										$\mu$ observé : 134						
Second polymère		DOWLEX 2035 E ( $\mu$ observé : 160)				ADFLEX X 100 G ( $\mu$ observé : 64)				AFFINITY EG8200 ( $\mu$ observé : 13,5)				ADFLEX X 100 G ( $\mu$ observé : 64)				EXACT 0210 ( $\mu$ non mesuré)				AFFINITY EG 8200 ( $\mu$ observé : 13,5)						
% en poids du second polymère dans le mélange		Module de flexion* (MPa)	Kd	Perméabilité	Module de flexion (MPa)	Kd	Perméabilité	Module de flexion (MPa)	Kd	Perméabilité	Module de flexion (MPa)	Kd	Perméabilité	Module de flexion (MPa)	Kd	Perméabilité	Module de flexion (MPa)	Kd	Perméabilité	Module de flexion (MPa)	Kd	Perméabilité	Module de flexion (MPa)	Kd	Perméabilité	Module de flexion (MPa)	Kd	Perméabilité
0%		733	0,00	83	733	0,00	83	733	0,00	83	733	0,00	83	399	0,00	122	399	0,00	122	399	0,00	122	399	0,00	122	134	0,00	212
15%					556	0,21	108	500	0,17	100							280	0,16	172	275	0,30	229	226	0,45	271			
25%		566	0,18	87	386	0,24	124	407	0,32	128				228	0,21	143	267	0,20	202	226	0,30	229	196	0,45	271			
33%							139/148	388	0,47	170				184	0,30	167	245	221										
50%		360	0,21	101	250	0,70	172	221	0,93	282				134	0,52	210												

\*module de flexion : module mesuré conformément à la norme NF EN ISO 178. Ce module peut différer du module indiqué sur les brochures commerciales des fabricants de polymères, pour les modules bas ou très bas.



Tableau 2

Premier polymère	CLYRELL EC 140 P (SOLUTION 1)										ADFLEX X 500 F (SOLUTION 2)										ADFLEX C 200 F (SOLUTION 3)						
	Module $\mu$ observé : 733										$\mu$ observé : 399										$\mu$ observé : 134						
Second polymère	DOWLEX 2035 E ( $\mu$ observé : 160)				ADFLEX X 100 G ( $\mu$ observé : 64)				AFFINITY EG8200 ( $\mu$ observé : 13,5)				ADFLEX X 100 G ( $\mu$ observé : 64)				EXACT 0210 ( $\mu$ non mesuré)				AFFINITY EG 8200 ( $\mu$ observé : 13,5)						
% en poids du second polymère dans le mélange	Module de flexion*	Kd	Perméabilité	Module de flexion (MPa)	Kd	Perméabilité	Module de flexion (MPa)	Kd	Perméabilité	Module de flexion (MPa)	Kd	Perméabilité	Module de flexion (MPa)	Kd	Perméabilité	Module de flexion (MPa)	Kd	Perméabilité	Module de flexion (MPa)	Kd	Perméabilité	Module de flexion (MPa)	Kd	Perméabilité			
0%	733	0,00	83	733	0,00	83	733	0,00	83	733	0,00	83	733	0,00	83	399	0,00	122	399	0,00	122	399	0,00	122	134	0,00	212
15%				556	0,21	108	500	0,17	100										280		146	275	0,16	172			
25%	566	0,18	87	386	0,24	124	407	0,32	128	228	0,21	143	267	202	226	0,30	229	226	0,30	229	226	0,30	229				
33%							388	0,47	170	184	0,30	167	245	221	196	0,45	271	196	0,45	271							
50%	360	0,21	101	250	0,70	172	221	0,93	282	134	0,52	210															

\*module de flexion : module mesuré conformément à la norme NF EN ISO 178. Ce module peut différer du module indiqué sur les brochures commerciales des fabricants de polymères, pour les modules bas ou très bas.

## Annexe au Tableau 2

## Premiers polymères :

5           - CLYRELL EC 140 P : copolymère hétérophasique de propylène et d'éthylène, de module de flexion indiqué\* de 740 MPa selon la norme ISO 178, d'indice de fluidité de 16g/10mn, et commercialisé par la société BASELL;

10           - ADFLEX X 500 F : copolymère hétérophasique de propylène et d'éthylène, de module de flexion indiqué de 470 MPa selon la norme ISO 178, d'indice de fluidité de 7,5 g/10mn, de densité de 0,89g/cm<sup>3</sup>, et commercialisé par la société BASELL ;

15           - ADFLEX C 200 F : copolymère hétérophasique de propylène et d'éthylène, de module de flexion indiqué de 220 MPa selon la norme ISO 178, d'indice de fluidité de 6g/10mn, de densité de 0.890g/cm<sup>3</sup>, et commercialisé par la société BASELL;

## Deuxièmes polymères :

20           - DOWLEX 2035E : copolymère d'éthylène-octène linéaire, de module de flexion de 240 MPa selon la norme ASTM D638, d'indice de fluidité de 6g/10mn, de densité de 0.919g/cm<sup>3</sup>, et commercialisé par la société DOW ;

25           - ADFLEX X 100 G : copolymère hétérophasique de propylène et d'éthylène, de module de flexion indiqué de 80 MPa, d'indice de fluidité de 8g/10mn, de densité de 0.890g/cm<sup>3</sup>, et commercialisé par la société BASELL;

30           - AFFINITY EG 8200 : copolymère d'éthylène-oléfine linéaire, de module de flexion indiqué de 20 Mpa selon la norme ASTM D790, d'indice de fluidité de 5g/10mn, de densité de 0.870g/cm<sup>3</sup>, et commercialisé par la société DOW.

35           - EXACT 0210 : copolymère d'éthylène-octène linéaire, de module de flexion de 65 MPa selon la norme ISO 178, d'indice de fluidité de 10g/10mn, de densité de 0.902g/cm<sup>3</sup>, et commercialisé par la société DEXPLASTOMERS.

Le module de flexion "indiqué" est celui que mentionne la documentation du fournisseur. Le module de flexion reproduit sur le Tableau 2 est le module mesuré suivant la norme NF EN ISO 178.

5 L'indice de viscosité est donné en g/10mn conformément à la norme ISO 1133.

Le Tableau 2 met en évidence les choix des matériaux possibles en fonction de la dimension du tube et de l'objectif recherché.

10 Il convient tout d'abord de noter que les modules de flexion mesurés figurant sur le document et les indices de perméabilité calculés s'inscrivent dans le champ des objectifs recherchés, en fonction de la convenance du tube et de la souplesse de paroi souhaitée.

15 Il convient également de noter en préalable, pour toute solution étudiée, la relation constatée entre l'augmentation de la souplesse de la paroi et l'augmentation de la perte de poids imputable à la porosité de la paroi.

20 Il convient enfin de noter les observations préalables suivantes :

- si la souplesse du toucher est strictement inversement proportionnelle au module de flexion à l'intérieur de chaque colonne (même composants), les comparaisons entre des tubes constitués de mélanges appartenant à des colonnes différentes du Tableau 1 (composants différents), et a fortiori les comparaisons entre des parois composées de polyéthylène exclusivement et des parois composées de polypropylène exclusivement doivent être effectuées avec prudence, notamment lorsque les modules de flexion sont bas.

30 Deux tubes composés de matériaux qui présentent des écarts de module de flexion de l'ordre de 50 MPa, voire 100 MPa, peuvent disposer au toucher d'une souplesse comparable.

Les pertes de poids mentionnées sur le Tableau 1 sont communiquées à titre indicatif pour une crème donnée, un tube

donné, et des conditions données de mesure de perte de poids (température d'étuve et durée d'observation).

En conséquence, la présente invention définit les fourchettes de caractérisation qui garantissent des  
5 fourchettes de résultats en termes de souplesse et de perte de poids.

A l'intérieur de ces fourchettes, toute obtention de résultat devra être validée par un test définitif qui prendra en compte le produit effectivement conditionné, le tube  
10 effectivement utilisé et les conditions contractuelles (sur cahier des charges) du test de perte de poids.

Le premier polymère appartient à la famille des polypropylènes, et préférentiellement c'est un copolymère d'éthylène et de propylène.

15 En effet, lorsque le polypropylène le plus rigide appartient à la famille des copolymères d'éthylène et de propylène, on peut ainsi diminuer le pourcentage du polymère le plus souple dans le mélange, et donc diminuer la porosité de la paroi, pour un objectif de souplesse donnée. Le plus  
20 avantageusement, le premier polymère est un copolymère hétérophasique d'éthylène et de propylène.

C'est en effet dans cette famille de polypropylènes que l'on a découvert les propylènes dont les modules de flexion sont les plus bas.

25 Sur le Tableau 1, le premier polymère, c'est-à-dire le polymère le plus rigide du mélange, et qui appartient à la famille des polypropylènes, présente

- en solution de type n°1 :

un module de flexion indiqué de 740 MPa, et mesuré de 733 MPa,  
30 compris entre 850 et 500 MPa,

- et en solution de type n°2 :

un module de flexion indiqué de 470 MPa et mesuré de 399 MPa, inférieur à 500 MPa.

L'analyse du Tableau 1 permet de constater que le matériau retenu en solution de type n°1 permet, après mélange et pour des modules de flexion du matériau résultant compris entre 300 et 400 MPa, d'atteindre des pertes de poids de l'ordre 100 à 130, et donc de disposer de matériau présentant un fort effet de barrière à l'eau.

De même, le matériau retenu en solution de type n°2, permet, après mélange et pour des modules de flexion du matériau résultant compris entre 150 et 300 MPa, c'est-à-dire très souple pour une épaisseur de paroi voisine de 0.6mm, d'atteindre des pertes de poids comprises entre 150 et 250, c'est-à-dire s'inscrivant sans réserve dans l'échelle permettant de qualifier le matériau pour des tubes de grande dimension.

Pour chaque solution de type n°1 (priviliégiant l'effet barrière) ou de type n°2 (priviliégiant la souplesse de la paroi), on a assoupli le premier polymère au moyen d'un deuxième polymère de la famille des polypropylènes ou des polyéthylènes.

Lorsque la voie choisie pour le deuxième matériau est un polyéthylène, on retient préféablement un polyéthylène linéaire dont l'indice de fluidité garantit la résistance à la fissuration sous contrainte du mélange, son indice de fluidité (MFI) étant compris entre 3g/10mn et 15g/10mn, de préférence compris entre 4g/10mn et 12g/10mn.

Lorsque le module de flexion du deuxième polymère est supérieur à 70 MPa, on peut intégrer ce polymère à raison de 15% à 85% dans le mélange, et de préférence de 25% à 75%.

A titre d'exemple, en solution n°1, le mélange de 50% de CLYRELL EC140P et de 50% de DOWLEX 2035E offre une perte de poids de 101 et un module de flexion de 360. Son coefficient de dispersion Kd est de 0.26.

Il s'agit d'une solution très performante, puisqu'obtenue avec un matériau dont l'indice de fluidité

(MFI) résultant est d'environ 10g/10mn, alors qu'une solution équivalente dans la voie PE met en œuvre un matériau dont l'indice de fluidité (MFI) est significativement inférieur pour résister à la fissuration sous contrainte.

5           La voie PP/PE moyennement souple ouvre donc des perspectives d'amincissement de la paroi, ' donc d'assouplissement, du plus grand intérêt pour les tubes nécessitant un matériau fortement barrière à l'eau.

10           Si la solution recherchée est celle d'un polymère très souple, le module de flexion du deuxième polymère étant inférieur à 70 MPa, on a pu constater, conformément à ce qui est rapporté sur le Tableau 1, que la perte de poids de la crème contenue dans le tube augmentait rapidement avec la proportion en deuxième polymère. Aussi convient-il de limiter  
15 à 50% au maximum le pourcentage d'un tel polymère dans le mélange, celui-ci étant de préférence compris entre 15 et 40%.

          Pour limiter à moins de 50% le pourcentage du deuxième polymère dans le mélange, on utilisera donc de préférence un premier polymère le plus souple possible.

20           Le Tableau 1 met en évidence en solution de type n°2, que des modules de flexion très bas, compris entre 150 et 300 MPa peuvent être obtenus avec des pertes de poids acceptables, comprises entre 220 et 270 lorsque le deuxième matériau est présent dans le mélange à 33%.

25           Il s'agit donc là d'une voie très performante pour les tubes qui requièrent un matériau souple, et tout particulièrement les tubes de grande dimension nécessitant une paroi épaisse, par exemple supérieure à 0.6 mm.

          Par ailleurs, on utilisera préférentiellement un copolymère  
30 d'éthylène-octène.

          Lorsque le deuxième matériau est un polypropylène, les règles sont identiques.

          Si le deuxième polypropylène est très souple, son module de flexion étant inférieur à 70 MPa, il conviendra de

l'utiliser dans une proportion inférieure à 50%,  
préférentiellement comprise entre 15% et 40%.

Si le deuxième polypropylène est moyennement souple,  
son module de flexion étant supérieur à 70 MPa, on pourra  
5 l'utiliser dans une proportion comprise entre 15 et 85% de  
préférence entre 25 et 75%.

Les polypropylènes utilisés comme deuxième matériau  
sont avantageusement des copolymères de propylène et  
d'éthylène. De préférence, ce sont des polymères  
10 hétérophasiques.

Enfin, comme cela est mis en évidence sur le Tableau 1,  
certains polypropylènes disposent d'un module de flexion  
suffisamment bas pour pouvoir être utilisés seuls, sans ajout  
d'un deuxième polymère.

15 Lorsqu'on veut utiliser un matériau fortement barrière,  
on utilisera un matériau relativement peu souple, par exemple  
proche de la limite supérieure de 500 MPa pour un petit tube  
ayant typiquement un diamètre de 19 mm et une épaisseur de  
paroi inférieure à 0.65mm. On utilisera alors le premier  
20 polymère sans adjonction d'un deuxième polymère.

Le Tableau 1 met également en évidence au travers de la  
solution de type n°3 que certains polypropylènes disposant  
d'un module de flexion bas, typiquement inférieur à 250 MPa  
(module indiqué de 220 MPa et mesuré de 134 MPa), présentent  
25 une perte de poids acceptable pour les tubes de grande  
dimension, de contenance au moins égale à 30 ml.

Cette solution très performante sur les tests de perte  
en poids de courte durée est cependant moins performante que  
les solutions construites sur des mélanges de type solution de  
30 type n°2 lorsqu'on pratique un test de perte de poids de  
longue durée.

Une autre observation concerne le choix à faire entre  
un deuxième polymère pris dans la famille des polypropylènes  
ou un deuxième polymère pris dans la famille des

polyéthylènes, lorsque le module de fléxion et la perte en poids sont comparables.

On procédera alors sur les critères de sélection suivants :

5           - en premier critère, la viscosité du matériau, si l'on souhaite amincir la paroi, mais tout en rappelant que la barrière à l'eau est proportionnelle à l'épaisseur de la paroi,

10           - en deuxième critère, le toucher, car, pour deux matériaux de souplesse équivalente, le toucher du polypropylène est relativement plus "nerveux", alors que le toucher du polyéthylène est relativement plus "doux".

15           Les autres critères de choix portent sur les effets de barrière secondaires, du type barrière aux esters, barrière à l'oxygène ou barrière à tout autre composant du produit contenu dans la crème ainsi que les effets de jaunissement de la paroi sous l'effet de tout composant du produit contenu dans le tube ou sous l'effet de tout agent contaminant externe lors de l'utilisation du tube par le consommateur.

20           Enfin, on pourra prendre en considération les effets secondaires comme la mémoire de pli ou le blanchissement de la paroi dans les zones de forte pliure, ces effets étant très fortement atténués, voire supprimés, grâce aux polypropylènes caractérisés dans l'invention.

25           D'une façon générale on aura bien compris que pour optimiser toute solution, il est préférable de rapprocher les caractéristiques des matériaux utilisés et donc d'utiliser des polymères dont les modules de flexion sont aussi proches que possible les uns des autres.

30           Par ailleurs, on utilisera utilement des polypropylènes dont l'indice de fluidité est compatible avec le parcours d'écoulement défini par la longueur et l'épaisseur de la paroi et néanmoins capable de résister à la fissuration sous contrainte conformément au cahier des charges précédemment



défini, c'est-à-dire disposant d'un indice de fluidité (MFI), mesuré selon la norme ISO 1133, inférieur à 100g/10mn et de préférence inférieur à 20g/10mn.

Par ailleurs, le tube de l'invention est obtenu en injectant la tête et la jupe en une seule opération, en mettant en œuvre des conditions de pression d'injection extrêmes permettant d'injecter des matériaux à viscosité élevée dans des parois minces. En effet, alors que les pressions d'injection habituelles sont de l'ordre de 450 à 600 bars, il peut être nécessaire d'utiliser des pressions d'injection supérieures, par exemple de l'ordre de 1250 à 2500 bars, pour réaliser une jupe simultanément souple, barrière à l'eau et résistante à la fissuration sous contrainte lorsque le matériau est à base de polypropylène.

Dans le cas de l'invention, la relative rigidité du premier polymère peut être compensée simultanément par l'ajout d'un polymère plus ou moins chargé en éthylène, donc généralement peu fluide, et par l'amincissement de la paroi, ce qui suppose l'utilisation de pressions d'injection élevées, tout particulièrement pour les tubes de grande dimension.

Le tube de l'invention présente une épaisseur de paroi comprise entre 0.30 et 1.00 mm à mi-hauteur de la jupe pour une longueur de jupe comprise entre 40 et 200 mm.

Les matériaux injectés pouvant supporter des pressions d'injection de 1250 à 2500 bars, il est avantageux d'utiliser ces pressions pour diminuer l'épaisseur de la paroi du tube et augmenter la souplesse, sans diminuer le module de flexion, donc sans dégradation de l'effet barrière.

Certains tubes sont injectés dans un moule connu tel que représenté en figure 4, ce moule étant composé d'un noyau noté 6 et d'une empreinte notée 7 dans laquelle s'inscrit la buse d'injection notée 9, c'est-à-dire le canal par lequel le matériau plastique en fusion est conduit dans la cavité définie par l'empreinte et le noyau. Sous l'effet de la

pression d'injection très élevée nécessaire pour injecter le matériau dans les épaisseurs de paroi optimisées pour améliorer la souplesse du tube et pour une longueur de jupe importante, le noyau du moule a tendance à fléchir vers l'empreinte. Il en résulte une paroi d'épaisseur variable et donc de souplesse variable. De façon beaucoup plus grave, le décentrage du noyau génère des flots préférentiels de matière lors de l'injection de la jupe, flots préférentiels qui se rejoignent en "lignes de soudure" qui forment des zones de non-résistance à la fissuration sous contrainte.

Il est donc très important que la paroi du tube soit d'épaisseur constante, sans renfort de toute matière et notamment pas longitudinalement, pour préserver à la fois le confort d'utilisation du tube et la résistance à la fissuration sous contrainte.

Un premier type de moule d'injection permettant d'obtenir ce résultat est représenté en figure 5. Comme on le voit sur cette figure, le noyau 6 d'un tel moule comporte une partie centrale notée 10, dont une extrémité libre notée 11 est en appui de centrage sur l'empreinte 7.

Cet appui de centrage permet d'apporter la souplesse recherchée tout en préservant la propriété de barrière à l'eau en agissant sur la diminution de l'épaisseur de paroi, de préférence à la diminution du module de flexion du matériau utilisé. Pour un matériau donné, on constate par exemple que la jupe du tube présente une rigidité importante au-delà d'une épaisseur de paroi de 0.8 mm, alors la souplesse est satisfaisante pour une épaisseur de paroi comprise entre 0.45mm et 0.50mm. Ainsi, la stabilisation du noyau obtenue par l'appui de centrage de sa partie centrale 10 sur l'empreinte, conjuguée à l'utilisation du polypropylène, permet de :

- diminuer l'épaisseur de paroi jusqu'à approximativement 0.45mm pour des tubes de petite dimension dont la paroi est moyennement souple,

- diminuer l'épaisseur de paroi jusqu'à approximativement 0.50 mm pour des tubes de petite dimension dont la paroi est très souple, et

5 - diminuer l'épaisseur de paroi jusqu'à 0,60 mm pour des tubes de grande dimension dont la longueur, hors canal de distribution, est voisine de 150 mm.

Quelle que soit la forme du tube, illustrée en exemple non limitatif en figure 1 et figure 2, l'invention s'applique donc à la fois aux tubes dont la longueur H est comprise entre  
10 40 et 85 mm, et tout particulièrement aux tubes de grande dimension dont la longueur H est comprise entre 85 et 200 mm.

Pour procéder à l'injection du matériau depuis le point d'injection central 15 jusqu'à la tête du tube, on crée des canaux d'alimentation radiaux dans l'extrémité libre 11 de la  
15 partie centrale 10 du noyau. Les canaux d'alimentation 12 et les zones d'appui 14 de l'extrémité libre 11 de la partie centrale 10 sont plus clairement visibles en figure 7, qui est une vue agrandie de la partie notée VII en figure 5.

Cependant, la mise en œuvre de cette technique présente  
20 l'inconvénient de créer autant de points d'alimentation de la jupe que de canaux 12 entre le point d'injection et la tête du tube.

En effet, comme cela est représenté en figure 6, on crée trois nappes de matière indépendantes 33, alimentées par  
25 les trois flots de matière 32, correspondant aux trois canaux 12, les nappes étant reliées entre elles par trois lignes de soudure 36 et formant la jupe du tube en fin d'opération d'injection.

Une autre solution consiste à décentrer le point  
30 d'injection 15, par exemple de façon non limitative, en le dédoublant, et en plaçant chaque point d'injection dans le prolongement de la paroi 29 parallèle à l'axe XX', à l'extrémité 122 du tube.

Cette solution, possible mais non préférée, complique fortement le système d'injection du moule, risque de dégrader la résistance à la fissuration sous contrainte des lignes de soudure, mais permet de supprimer les canaux d'alimentation 12, tout en conservant l'appui de centrage 11 du noyau sur l'empreinte.

Les lignes de soudure 36 présentent l'inconvénient de créer des zones de non résistance à la fissuration sous contrainte de la jupe, cet inconvénient étant atténué par l'usage du polypropylène, plus résistant que le polyéthylène à la fissuration sous contrainte.

Pour pallier cet inconvénient, l'invention précise les détails de forme du tube et les procédés correspondants qui permettent d'atténuer les lignes de soudure tout en conservant l'appui indispensable du noyau sur l'empreinte.

Les détails de forme du tube et le moule correspondants seront maintenant décrits en référence aux figures 8, 9, 9A et 10.

L'extrémité 122 du tube est formée au moins des secteurs 32 correspondant aux canaux 12 réalisés dans l'extrémité libre 11 de la partie centrale 10 du noyau, conformément à la figure 10.

Tout d'abord, afin de faciliter la reconstitution d'un flot de matière circulaire à partir des points de raccordement entre les canaux radiaux d'injection et la partie supérieure de la tête, on a intérêt à constituer une ligne de raccordement aussi large que possible entre chaque canal radial d'injection et la partie supérieure de la tête du tube conformément à la figure 10.

Une solution avantageuse consiste à prévoir des largeurs de raccordement cumulées des secteurs 32 au point de raccordement 18 avec la face 29 parallèle à l'axe XX' de l'orifice 3 représentant au moins 15% du périmètre de la face 29.

Une autre solution améliorant encore l'alimentation annulaire, mais réduisant la surface d'appui du noyau sur l'empreinte, consiste à porter les largeurs cumulées de raccordement des secteurs d'alimentation au point de  
5 raccordement 18 avec la face 29 à plus de 25% du périmètre de la paroi.

Afin de conserver une surface maximum d'appui du noyau sur l'empreinte tout en maximisant les largeurs cumulées de raccordement des secteurs 32 avec la face 29, il est  
10 avantageux de donner aux secteurs 32 une largeur croissante, depuis le point d'injection 15 jusqu'au point de raccordement 18 avec la face 29.

Par ailleurs, toujours afin de favoriser la reconstitution d'un flux annulaire de matière, il est  
15 avantageux de prévoir une zone d'étranglement annulaire Z située sur la paroi de l'orifice, au-delà de la zone de raccordement des secteurs 32.

Enfin, pour augmenter encore l'effet de diffusion annulaire, il est avantageux de prolonger la paroi de  
20 l'orifice par un anneau de matière W situé dans un plan perpendiculaire à l'axe XX', sous l'extrémité 123 de l'encolure.

Après l'injection de la jupe et de la tête du tube, la partie centrale 10 du noyau étant en appui de centrage sur  
25 l'empreinte 7, on comprend aisément que la paroi de l'extrémité 122 du tube, représentée en exemple non limitatif en figure 10, en projection sur un plan perpendiculaire à l'axe XX', est constituée des secteurs 32 correspondant aux canaux d'alimentation 12 représentés en figure 8.

30 La paroi 122 est donc ajourée dans les secteurs 34 qui correspondent aux zones d'appui 14 de l'extrémité libre 11 de la partie centrale 10 sur l'empreinte 7.

On peut rendre mobile la partie centrale 10 du noyau 6 par rapport au noyau périphérique et former sans ajourage la

paroi sommitale 122 du tube en procédant au recul de la partie centrale mobile 6 du noyau, d'une distance correspondant à l'épaisseur voulue de cette paroi sommitale.

Dans une première version illustrée à la figure 9, l'extrémité libre 11 de la partie centrale 10 du noyau est dessinée en forme de cône rentrant, l'angle  $\gamma$  de la portée d'appui de l'extrémité libre 11 de la partie centrale 10 sur l'empreinte 7 avec le plan perpendiculaire à l'axe longitudinal XX' du tube étant inférieur à  $45^\circ$ , de préférence compris entre  $15^\circ$  et  $20^\circ$ , pour offrir un confort optimal au consommateur.

Cette version est adaptée pour les tubes de petite dimension. Elle est plus difficilement mise en œuvre pour les tubes de grande dimension. En effet pour un tube de grande dimension, la longueur de la partie centrale 10 du noyau et la nature des aciers retenus sont tels que le noyau central se comprime sous la pression d'injection comprise entre 1200 et 2500 bars de telle sorte que le centrage ne peut être assuré avec une pente d'appui comprise entre  $15^\circ$  et  $20^\circ$ , une pente d'appui comprise entre  $35^\circ$  et  $45^\circ$  étant nécessaire pour compenser la compression du noyau.

Dans une deuxième version illustrée en figure 9A et applicable aux tubes de grande dimension, l'extrémité libre 11 de la partie centrale 10 est en forme de tronc de cône saillant, l'angle  $\beta$  formé par la portée d'appui du tronc de cône saillant sur l'empreinte 7 avec le plan perpendiculaire à l'axe longitudinal XX' du tube étant compris entre  $35^\circ$  et  $45^\circ$ .

Dans cette même version, l'extrémité libre 11 de la partie centrale 10 est en forme de cône rentrant dans sa partie interne au tronc de cône saillant, l'angle  $\delta$  de la portée d'appui du cône rentrant de l'extrémité libre 11 de la partie centrale 10 sur l'empreinte 7 avec le plan perpendiculaire à l'axe longitudinal XX' du tube étant inférieur à  $45^\circ$ , de préférence compris entre  $15^\circ$  et  $20^\circ$ .

Après rétractation du noyau central, la paroi 122 est en forme de tronc de cône saillant dans sa partie périphérique et en forme de cuvette dans sa partie centrale.

Ainsi dans cette deuxième version, la forme donnée à l'extrémité 122 du tube permet simultanément d'optimiser le centrage du noyau lors de l'opération d'injection et d'offrir un confort optimal d'utilisation au consommateur.

Dans cette première version (figure 11A) et cette deuxième version (figure 3A), la tête du tube comprend un moyen de fixation monobloc de type embout 5 et un réducteur monobloc 9, l'embout et le réducteur étant situés dans le prolongement de l'orifice 3 sur l'axe XX', la paroi sommitale 122 du tube formant le réducteur 9, l'orifice 8 du réducteur étant obtenu par découpe, après formage du tube par injection, le tube, l'embout et le réducteur constituant ainsi un ensemble monobloc formé par injection en une opération.

Enfin, le tube étant habituellement fermé par un moyen de bouchage 35 de type capsule "service" ou capsule "standard", une première solution consiste à réunir le tube et la capsule au moyen d'un assemblage par vissage par exemple.

La tête du tube monobloc étant réalisée dans le même matériau souple et élastique que la jupe, le matériau constitutif de la tête et notamment le pas de vis peuvent fluer sous l'effet de la force résultant du serrage de la capsule sur le tube.

Pour pallier cet inconvénient deux dispositions sont préférées, conformément au dessin de la figure 11A.

En premier lieu, le filet du pas de vis 19 est un filet de type artilleur, conformément aux dessins des figures 3A, 9, et 9A.

En deuxième lieu, l'étanchéité est assurée au moyen d'un picot 27 de forme conique, disposé sur le moyen de bouchage 35, l'étanchéité étant assurée par mise en tension radiale centrifuge 25 de la paroi du réducteur monobloc 9 lors

de la pénétration du picot 27 dans l'orifice d'ouverture 8 du réducteur, comme représenté en figure 11A.

Dans cette solution préférée, l'appui du moyen de bouchage sur le tube est assuré au moyen d'un anneau d'appui 28 situé à la périphérie interne du bouchon 35 et portant sur la zone périphérique du réducteur.

Dans une troisième version, la tête comprend un moyen de fixation monobloc de type embout 5 situé dans le prolongement de l'orifice 3 sur l'axe XX', le tube et le moyen de fixation 5 constituant un ensemble monobloc réalisé en une opération d'injection comme représenté en figure 3B, la tête pouvant être équipée d'un accessoire rapporté du type réducteur rapporté ou canule.

Dans une quatrième version, la tête est équipée d'un accessoire rapporté du type moyen de distribution de type réducteur rapporté ou canule rapportée ou autre, moyen de fixation de type embout à vis ou autre, moyen de bouchage de type capsule service ou autre, comme représenté de façon non limitative aux figures 3C et 3D.

Dans l'une ou l'autre de ces versions, la tête est équipée de l'accessoire rapporté formant réducteur rapporté 36, embout rapporté formant réducteur 37, capsule service 38, l'accessoire rapporté étant situé dans le prolongement de l'orifice 3 sur l'axe XX', les accessoires 36, 37 et 38 constituant des exemples non limitatifs.

Lorsque le tube est équipé d'un accessoire rapporté 36 ou 37 ou 38, l'invention prévoit préférablement que l'accessoire est équipé d'une cheminée 21 dont la face externe est conjuguée avec la face 29 parallèle à l'axe XX' de l'orifice 3, après introduction de la cheminée 21 à l'intérieur de l'orifice 3, pour assurer la fixation de l'accessoire sur le tube, la cheminée mettant en tension radiale centrifuge 25 la paroi 29 de l'orifice.



La paroi du tube de l'invention étant réalisée dans un matériau souple, la solution décrite permet d'éviter un bâillement, ou, plus grave, un défaut d'étanchéité ou un désassemblage du tube et de l'accessoire rapporté lorsque le  
5 consommateur appuie sur la paroi du tube. De plus, la solution proposée met à profit la souplesse du matériau de l'invention pour assurer la tenue de l'accessoire.

De façon préférentielle, la cheminée 21 est équipée d'un dispositif de forme conique 22 pour réaliser son  
10 introduction dans l'orifice 3.

De façon plus préférentielle, la face externe de la cheminée 21 est radialement en retrait 23 du dispositif 22, la contre-dépouille 23 bloquant l'accessoire rapporté dans l'axe XX', l'accessoire rapporté étant alors non amovible.

15 Dans l'une et l'autre de ces versions 3 et 4, le tube et l'accessoire rapporté disposent de moyens conjugués pour assurer l'étanchéité de l'assemblage et éventuellement interdire la rotation de l'accessoire rapporté par rapport au tube.

## REVENDICATIONS.

1. Tube résistant à la fissuration sous contrainte et barrière à l'eau, essentiellement constitué d'une jupe souple (1) allongée suivant une direction axiale (XX') et d'une tête (2) comprenant au moins un orifice d'évacuation (3) et une encolure (4) formant une extension radiale de l'orifice (3) et se raccordant à la jupe (1) selon la direction axiale (XX'), la jupe et l'encolure au moins constituant un ensemble monobloc, la paroi du tube étant composée d'un mélange d'un nombre "n" au moins égal à 1 de polymères appartenant à la famille des copolymères-oléfinés élaborés à partir de monomères en C<sub>2</sub> à C<sub>10</sub>, caractérisé :
- en ce qu'il présente, à la moitié de sa longueur (H) suivant la direction axiale (XX'), depuis l'extrémité (121) de la jupe (1) distante de la tête jusqu'à l'extrémité (123) de l'encolure (4) formant l'orifice d'évacuation (3), une épaisseur de paroi comprise entre 0.30 mm et 1.00 mm,
  - en ce qu'au moins un polymère du mélange appartient à la famille des polypropylènes,
  - en ce que le mélange constitutif de la paroi du tube présente un module de flexion compris entre 700 MPa et 80 MPa, et de préférence compris entre 500 MPa et 120 MPa selon la norme NF EN ISO 178, et
  - et en ce que, chaque polymère présentant un module de flexion défini selon la norme NF EN ISO 178 et étant par convention affecté d'un rang (i) qui, dans un classement des "n" polymères du mélange par ordre décroissant de leurs modules de flexion ( $\mu_i$ ) respectifs, situe ce polymère entre un premier polymère (i=1) de rigidité maximale et un dernier polymère (i=n) de rigidité minimale, et chaque polymère intervenant dans le mélange selon un pourcentage  $x_i$  en poids par rapport au poids total du mélange, le mélange présente un facteur (Kd) de dispersion des modules de flexion au plus égal à 3 ou à 2.2 selon qu'il contient un polyéthylène ou non, de préférence au plus égal à 2 dans ces deux cas, et plus préférablement au plus égal à 1.5, ce facteur de dispersion (Kd) étant défini par :

$$Kd = \sum_{i=1}^n \left[ \left( \sum_{j=1}^{i-1} x_j \right) \cdot (v_{1,i-1} - v_{1,i})^2 + x_i \cdot (\lambda_i - v_{1,i})^2 \right] / v_{1,i}^2, \text{ où :}$$

$$\lambda_i = \text{MAX} (\mu_i, 1500 \text{ MPa}), \text{ et où } v_{p,q} = \left( \sum_{i=p}^q x_i \cdot \lambda_i \right) / \left( \sum_{i=p}^q x_i \right).$$

2. Tube selon la revendication 1, caractérisé en ce que  
5 le premier polymère est un copolymère de propylène et d'éthylène.

3. Tube selon l'une quelconque des revendications  
précédentes, caractérisé en ce que le premier polymère est un  
polypropylène copolymère hétérophasique de propylène et  
10 d'éthylène.

4. Tube selon l'une quelconque des revendications  
précédentes, caractérisé en ce que le polymère le plus rigide  
a un module de flexion au plus égal à 850 MPa, ce dont il  
résulte que le mélange constitutif de la paroi du tube est  
15 fortement barrière à l'eau.

5. Tube selon l'une quelconque des revendications  
précédentes, caractérisé en ce que le premier polymère a un  
module de flexion au plus égal à 500 MPa.

6. Tube selon l'une quelconque des revendications  
20 précédentes, caractérisé en ce que le mélange comprend au  
moins un deuxième polymère.

7. Tube selon la revendication 6, caractérisé en ce que  
le deuxième polymère a un module de flexion supérieur à 70  
MPa, et en ce que ce deuxième polymère est présent dans le  
25 mélange dans une proportion comprise entre 15% et 85%, de  
préférence entre 25% et 75%.

8. Tube selon la revendication 6, caractérisé en ce que  
le deuxième polymère a un module de flexion inférieur à 70 MPa  
et en ce que ce deuxième polymère est présent dans le mélange  
30 dans une proportion inférieure à 50%, de préférence comprise  
entre 15% et 40%.

9. Tube selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que le deuxième polymère est un copolymère d'éthylène-oléfine linéaire en C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, ce deuxième polymère ayant un indice de fluidité (MFI) mesuré selon la norme ISO 1133 compris entre 3g/10mn et 15g/10mn, et de préférence compris entre 4g/10mn et 12g/10mn

10. Tube selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisé en ce que le deuxième polymère est un copolymère d'éthylène-octène.

11. Tube selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que le deuxième polymère est un polypropylène.

12. Tube selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que le deuxième polymère est un copolymère hétérophasique de propylène et d'éthylène.

13. Tube selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le premier et éventuellement unique polymère a un module de flexion inférieur à 250 MPa pour une contenance du tube au moins égale à 30 ml.

14. Tube selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que tout polymère de la famille des polypropylènes entrant dans la composition du mélange constitutif de la paroi a un indice de fluidité (MFI) mesuré selon la norme ISO 1133 au plus égal à 100g/10mn, et de préférence au plus égal à 20g/10mn.

15. Tube selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la longueur (H) est comprise entre 40 et 85 mm.

16. Tube selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la longueur (H) est comprise entre 85 et 200 mm.

17. Tube selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est obtenu par injection

dans un moule d'injection comprenant un noyau (6) et une empreinte (7), le noyau comprenant lui-même une partie centrale (10) dont une extrémité libre (11) est en appui de centrage sur l'empreinte (7) au moins pendant la phase  
5 d'injection de la jupe du tube.

18. Tube selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'extrémité libre (11) de la partie centrale (10) du noyau comportant des canaux d'alimentation (12), il présente, à son extrémité (122) d'injection, une paroi sommitale au moins  
10 partiellement formée de secteurs (32) correspondant aux canaux d'alimentation (12).

19. Tube selon la revendication 18, caractérisé en ce que les largeurs cumulées des secteurs (32), dans leurs zones de raccordement (18) avec la face (29) parallèle à la  
15 direction axiale (XX') de l'orifice (3), représentent au moins 15%, et de préférence plus de 25%, du périmètre de la face (29).

20. Tube selon l'une quelconque des revendications précédentes combinée à la revendication 19, caractérisé en ce que les secteurs (32) ont une largeur qui croît depuis un point d'injection (15) du moule suivant une direction radiale centrifuge jusqu'aux points de raccordement (18) des secteurs avec la face (29) de l'orifice (3).

21. Tube selon l'une quelconque des revendications  
25 précédentes combinée à la revendication 17, caractérisé en ce que la paroi de l'orifice (3) présente une zone d'étranglement annulaire (Z) située au-delà des secteurs (32).

22. Tube selon l'une des revendications 17 à 21, caractérisé en ce que la paroi de l'orifice (3) se prolonge  
30 par un anneau de matière (W) situé dans un plan perpendiculaire à l'axe XX', sous l'extrémité (123) de l'encolure.

23. Tube selon l'une quelconque des revendications 17 à 22 combinée à la revendication 17, caractérisé en ce que la

partie centrale (10) du noyau (6) du moule d'injection est mobile, et en ce que la paroi sommitale de l'extrémité (122) du tube est formée sans ajourage, après recul de la partie centrale mobile (10) d'une distance correspondant à l'épaisseur voulue pour cette paroi sommitale.

24. Tube selon l'une quelconque des revendications 17 à 23 combinée à la revendication 23, caractérisé en ce que l'extrémité libre (11) de la partie centrale (10) du noyau est en forme de cône rentrant, l'angle ( $\gamma$ ) formé par la portée d'appui de cette extrémité libre (11) sur l'empreinte (7) avec le plan perpendiculaire à l'axe longitudinal (XX') du tube étant compris entre  $15^\circ$  et  $45^\circ$ .

25. Tube selon la revendication 24, caractérisé en ce que l'angle ( $\gamma$ ) est compris entre  $15^\circ$  et  $20^\circ$ .

26. Tube selon l'une quelconque des revendications 17 à 23 combinée à la revendication 23, caractérisé en ce que l'extrémité libre (11) de la partie centrale (10) du noyau est en forme de tronc de cône saillant, l'angle ( $\beta$ ) formé par la portée d'appui du tronc de cône saillant de cette extrémité libre (11) sur l'empreinte (7) avec le plan perpendiculaire à l'axe longitudinal (XX') du tube étant compris entre  $35^\circ$  et  $45^\circ$ .

27. Tube selon la revendication 26, caractérisé en ce que l'extrémité libre (11) de la partie centrale (10) du noyau est en forme de cône rentrant dans sa partie interne au tronc de cône saillant, l'angle ( $\delta$ ) formé par la portée d'appui du cône rentrant de cette extrémité libre (11) sur l'empreinte (7) avec le plan perpendiculaire à l'axe longitudinal (XX') du tube étant inférieur à  $45^\circ$ , de préférence compris entre  $15^\circ$  et  $20^\circ$ .

28. Tube selon l'une quelconque des revendications 17 à 27 combinée à la revendication 23, caractérisé en ce que la tête comprend un moyen de fixation monobloc de type embout (5) et un réducteur monobloc (9), l'embout et le réducteur étant

situés dans le prolongement de l'orifice (3) dans l'axe XX', la paroi sommitale (122) de l'embout formant le réducteur (9), l'orifice (8) du réducteur étant obtenu par découpe après le formage du tube par injection, le tube, l'embout, et le réducteur constituant ainsi un ensemble monobloc formé par injection en une opération.

29. Tube selon l'une quelconque des revendications précédentes combinée à la revendication 28, caractérisé en ce qu'il est équipé d'un moyen de bouchage (35) muni d'un picot (27) de forme conique, en ce que le picot pénètre dans l'orifice (8) du réducteur monobloc (9), et en ce que le picot met en tension radiale centrifuge (25) la paroi du réducteur (9) au voisinage de l'orifice d'ouverture (8).

30. Tube selon l'une quelconque des revendications 17 à 27, caractérisé en ce que la tête comprend un moyen de fixation monobloc de type embout (5) situé dans le prolongement de l'orifice (3) dans l'axe XX', le tube et le moyen de fixation (5) constituant un ensemble monobloc formé par injection en une opération.

31. Tube selon l'une des revendications 28 ou 30, caractérisé en ce que la paroi de l'embout monobloc (5) porte un filet artilleur (19).

32. Tube selon l'une quelconque des revendications 1 à 27, 30 et 31, caractérisé en ce qu'il est équipé d'un accessoire rapporté de type moyen de distribution de type réducteur rapporté (36) ou canule rapportée, ou moyen de fixation de type embout rapporté formant réducteur (37) ou canule, ou moyen de bouchage de type capsule service (38), l'accessoire rapporté étant situé dans le prolongement de l'orifice (3) dans l'axe XX'.

33 Tube selon la revendication 32, caractérisé en ce que l'accessoire rapporté (36) ou (37) ou (38) est équipé d'une cheminée (21) dont la face externe est conjuguée avec la face (29) parallèle à l'axe XX' de l'orifice (3), après

introduction de la cheminée (21) à l'intérieur de l'orifice (3).

34. Tube selon la revendication 33, caractérisé en ce que la cheminée (21) de l'accessoire rapporté met la paroi de l'orifice (3) en tension radiale centrifuge (25).

35. Tube selon la revendication 33, caractérisé en ce que l'accessoire rapporté est non-amovible et en ce que la cheminée (21) de l'accessoire rapporté est équipée d'un dispositif de pénétration de forme conique (22), la face externe de la cheminée étant radialement en retrait (23) par rapport au dispositif de pénétration (22).

36. Procédé pour réaliser un tube souple constitué d'une jupe et d'une tête comprenant au moins un orifice d'évacuation et une encolure formant une extension radiale de l'orifice et se raccordant à la jupe, la jupe et l'encolure au moins constituant un ensemble monobloc, résistant à la fissuration sous contrainte et barrière à l'eau, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

- utiliser comme matériau constitutif de la paroi un mélange d'un nombre "n" au moins égal à 1 de polymères appartenant à la famille des copolymères-oléfinés élaborés à partir de monomères en  $C_2$  à  $C_{10}$ , un polymère au moins appartenant à la famille des polypropylènes, le mélange constitutif de la paroi présentant un module de flexion compris entre 700 et 80 MPa, de préférence compris entre 500 et 120 MPa selon la norme NF EN ISO 178 ; et à

- réaliser la jupe et la tête du tube par injection en une seule opération d'injection du mélange dans un moule d'injection comprenant une empreinte (7) et un noyau (6), ledit noyau comprenant une partie centrale (10) dont une extrémité supérieure libre (11) est en appui de centrage sur l'empreinte (7) au moins pendant l'injection de la jupe.



# DESSINS PROVISOIRES

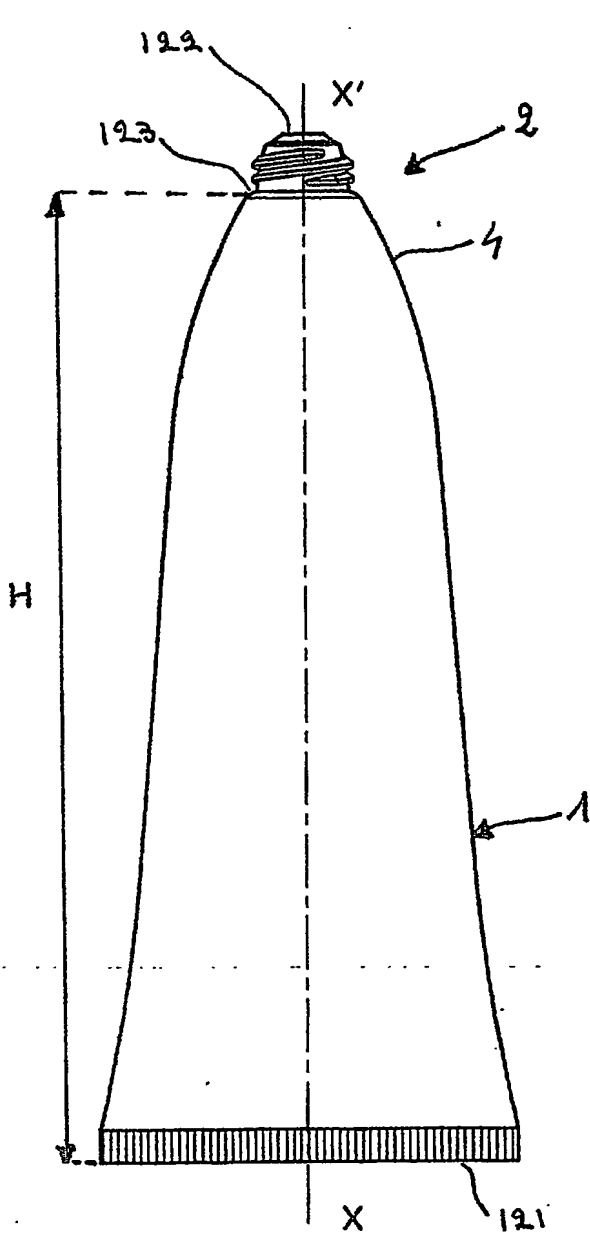


figure 1

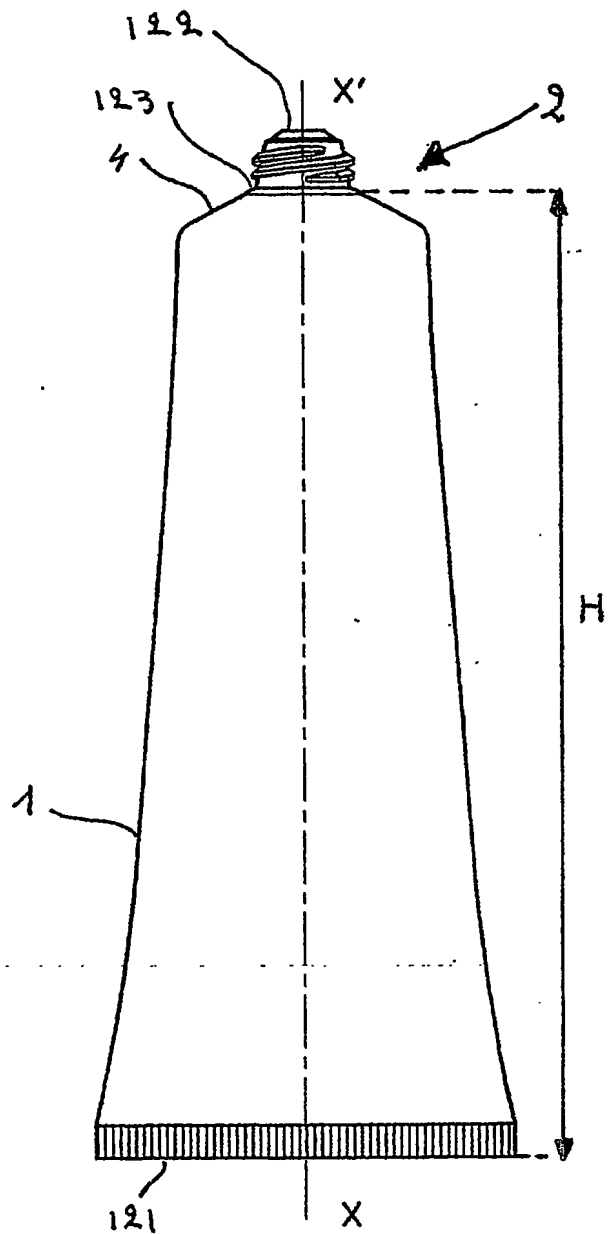


figure 2

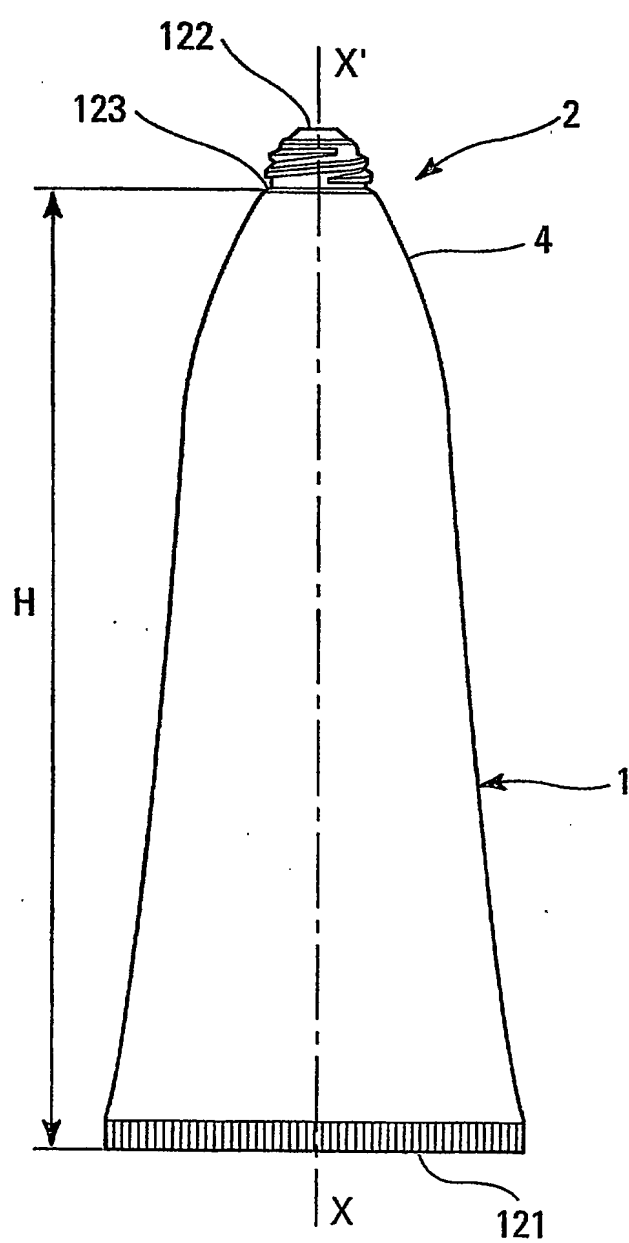


Fig. 1

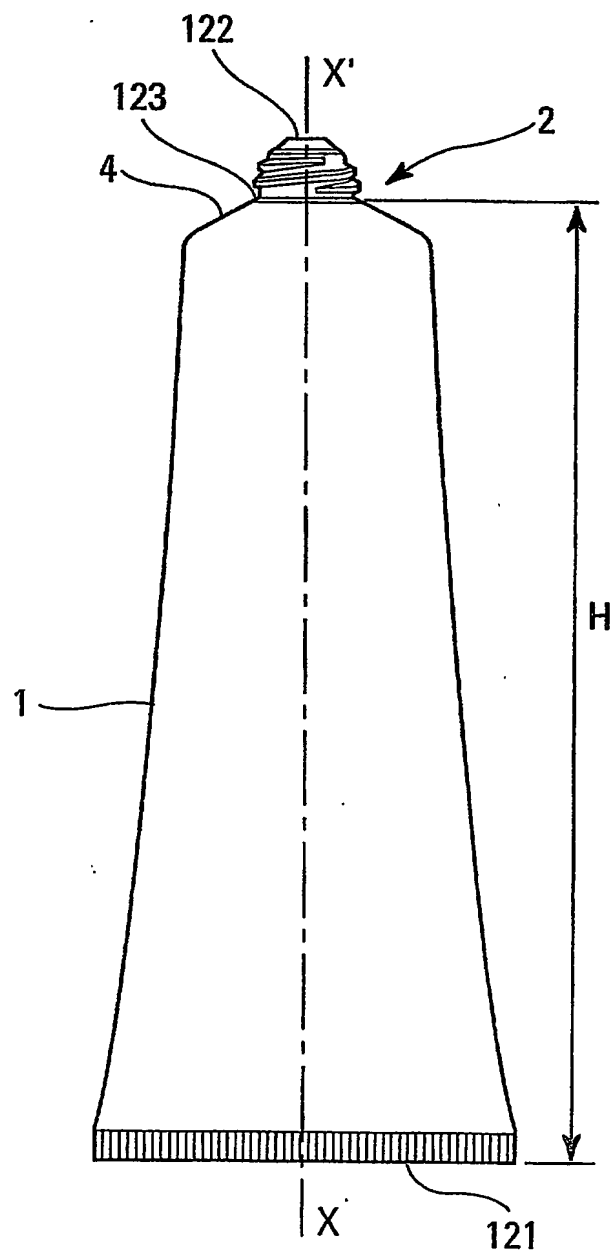


Fig. 2

DESSINS  
PROVISOIRES

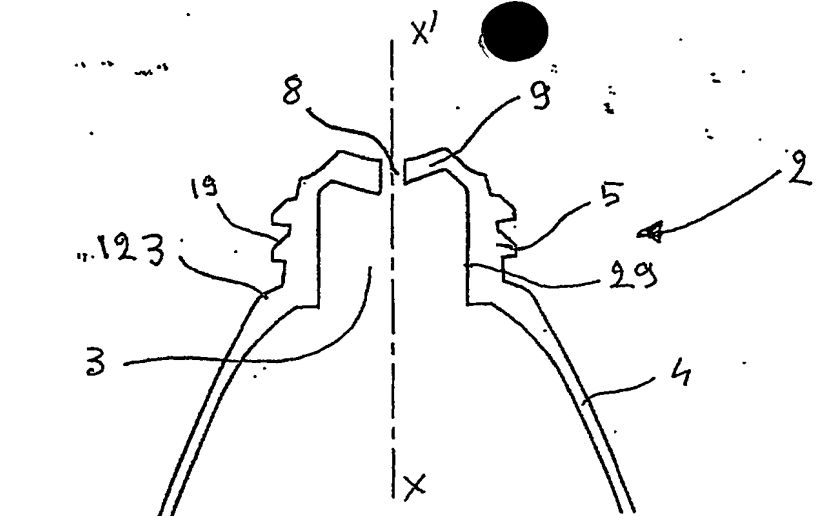


figure 3A

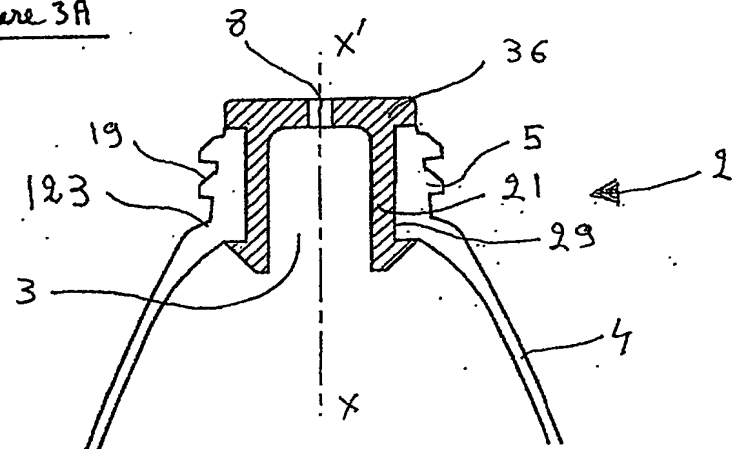


figure 3B

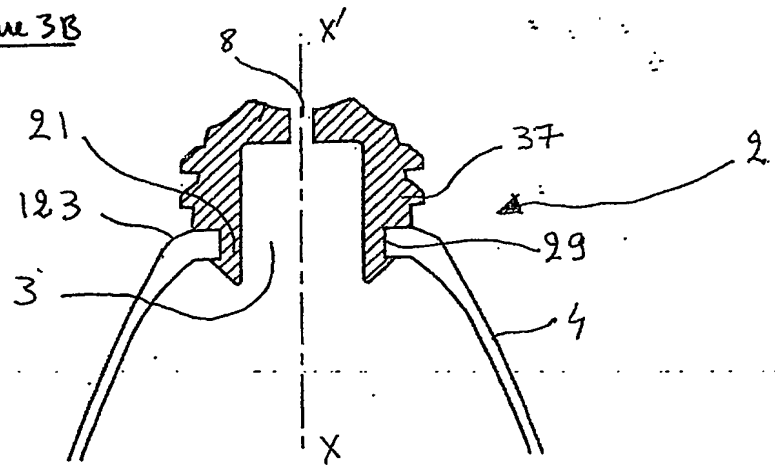


figure 3C

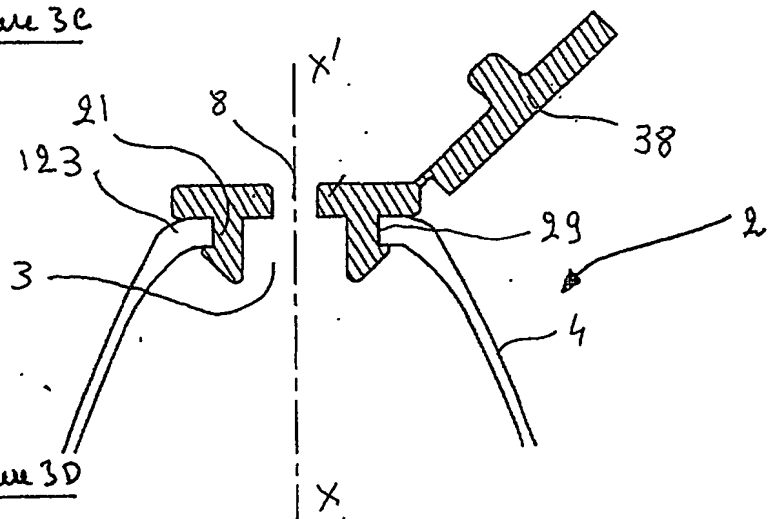


figure 3D

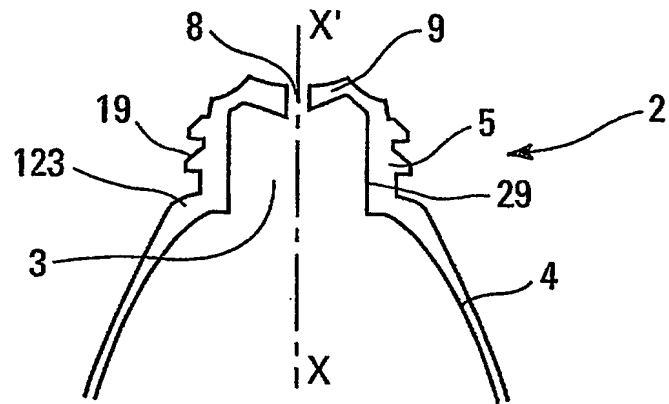


Fig. 3A

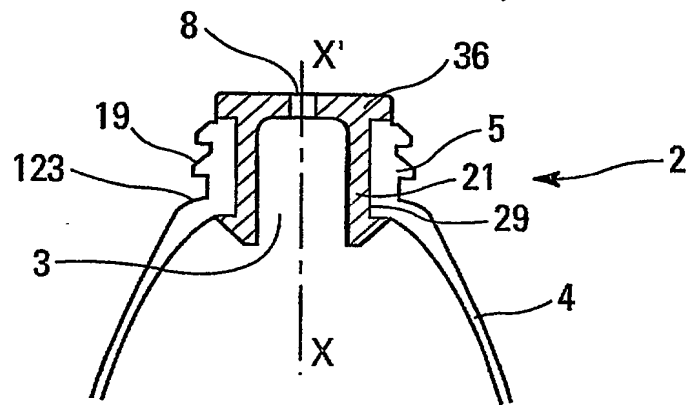


Fig. 3B

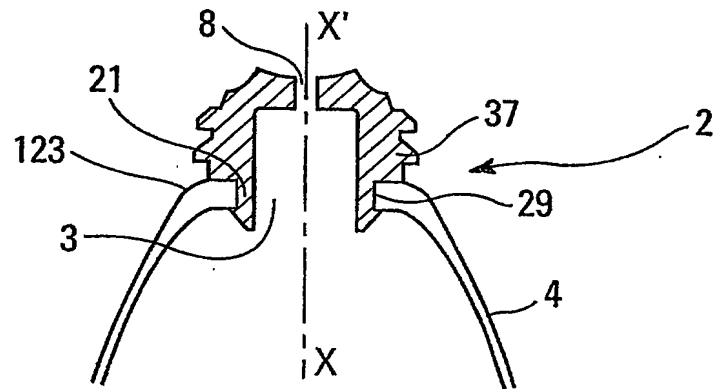


Fig. 3C

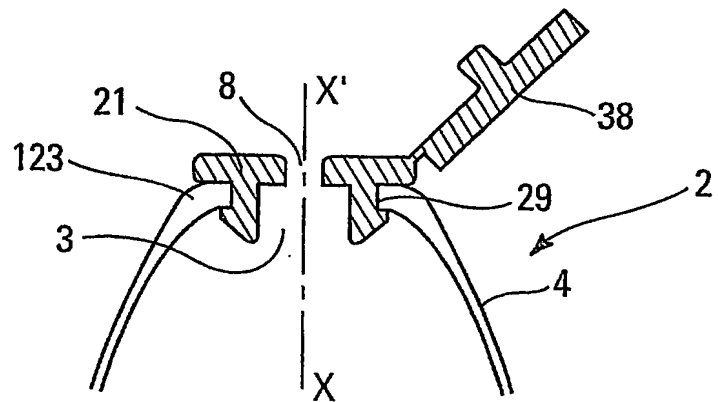


Fig. 3D

# DESSINS PROVISOIRES

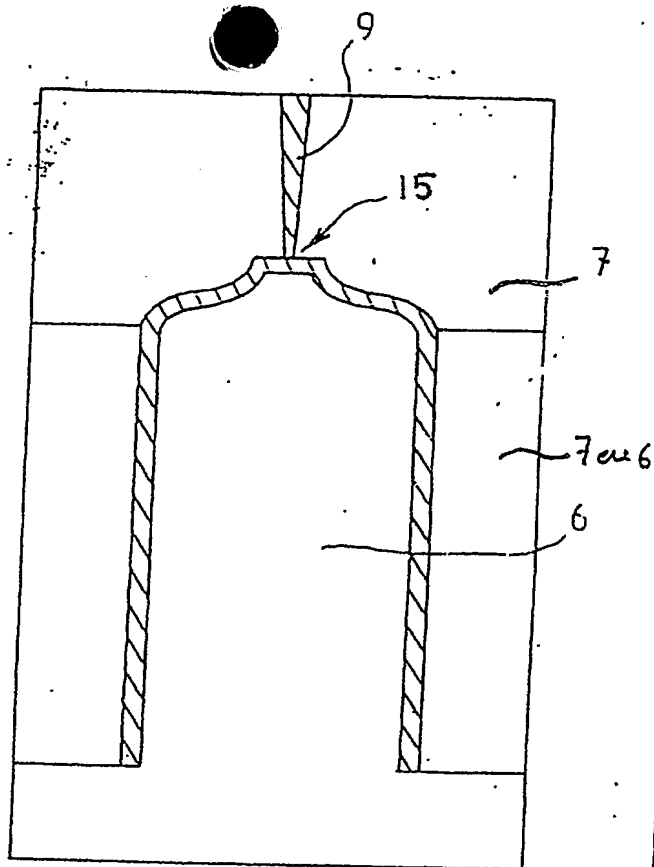


figure 4

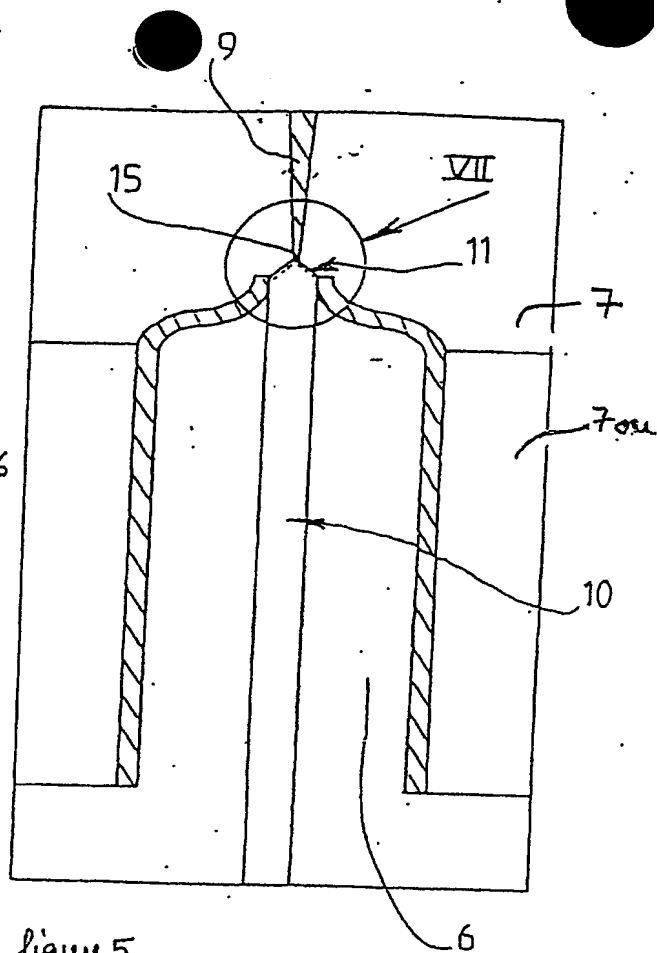


figure 5

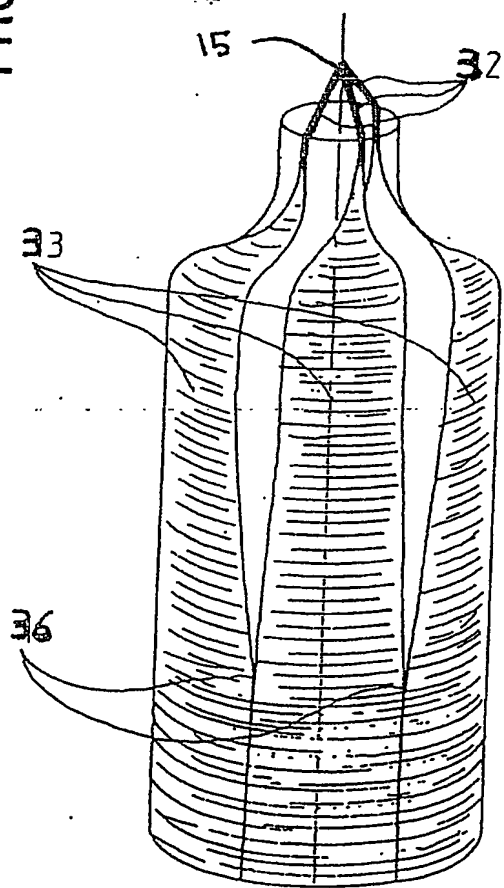


figure 6

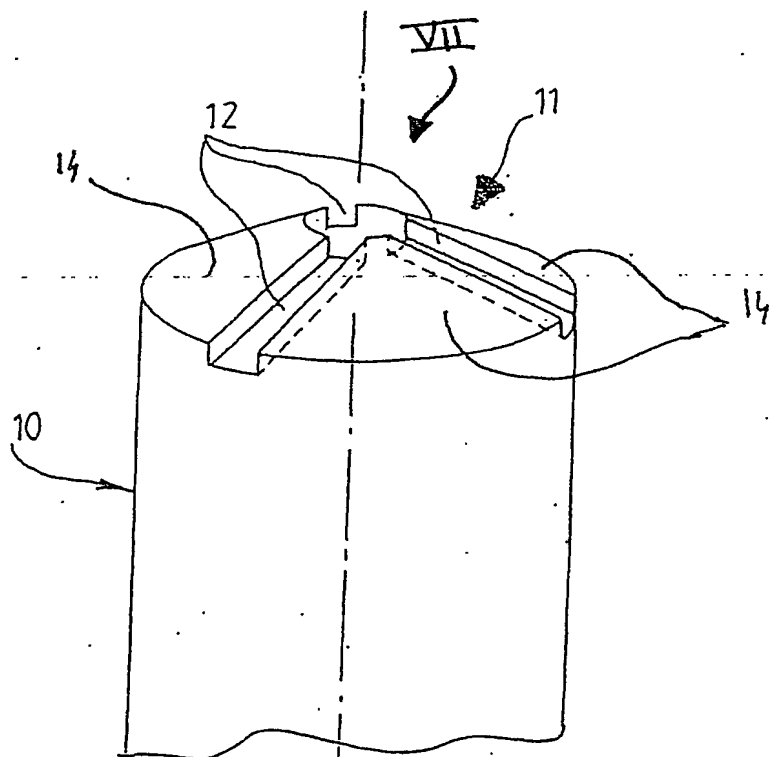


figure 7

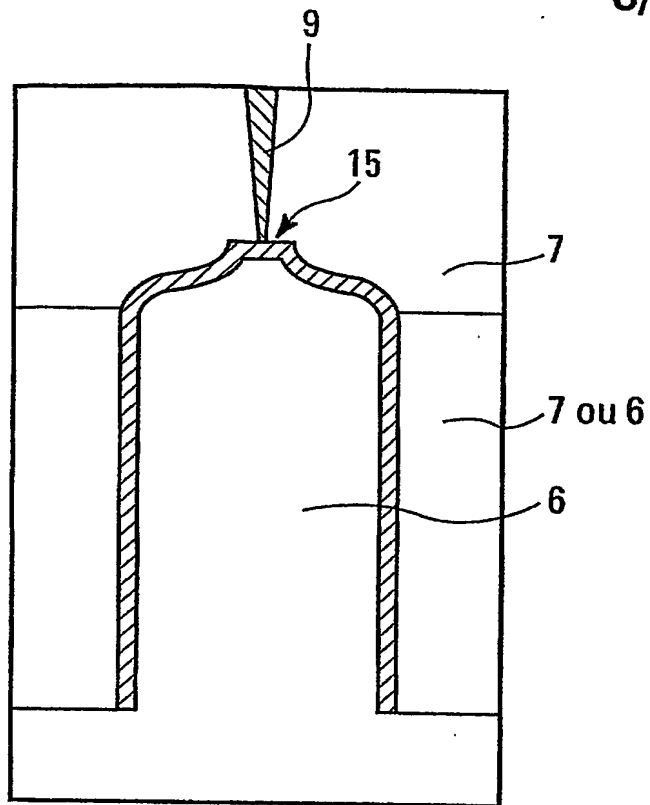


Fig. 4

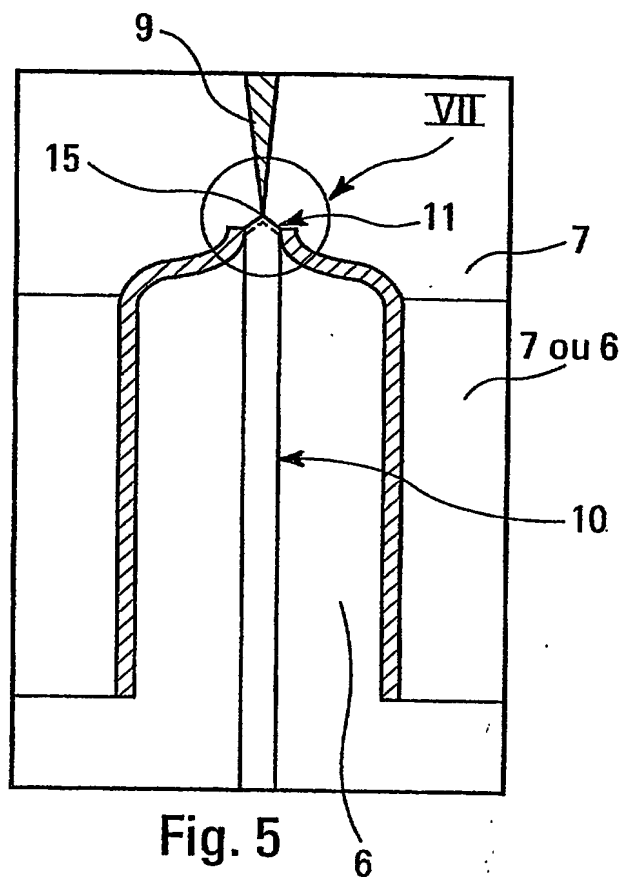


Fig. 5

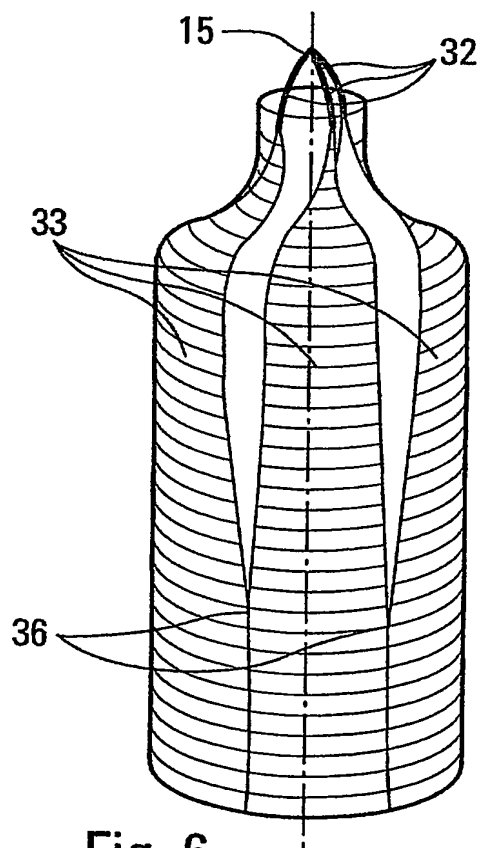


Fig. 6

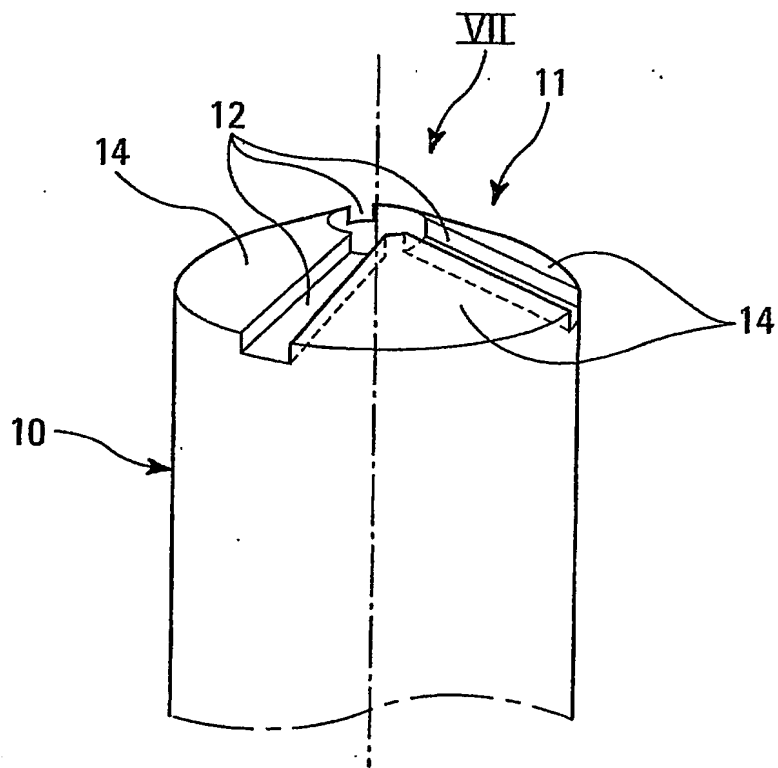


Fig. 7

# DESSINS PROVISOIRES

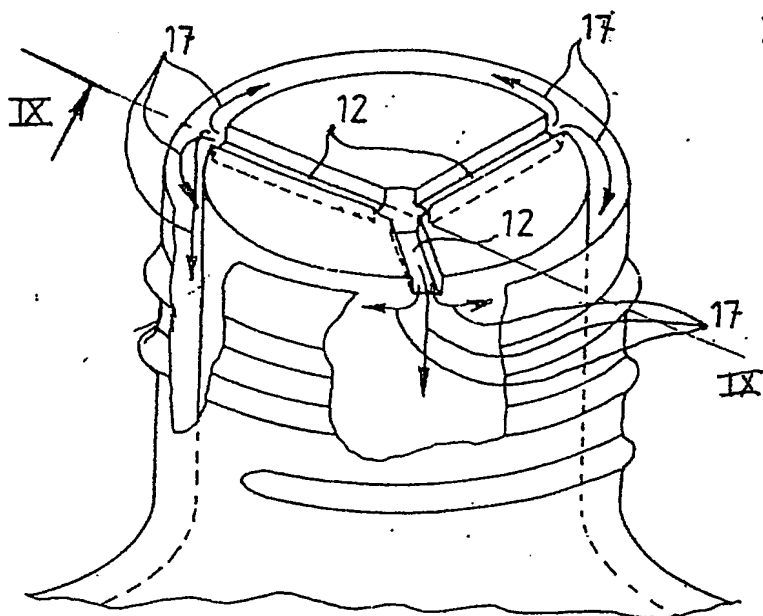


figure 8

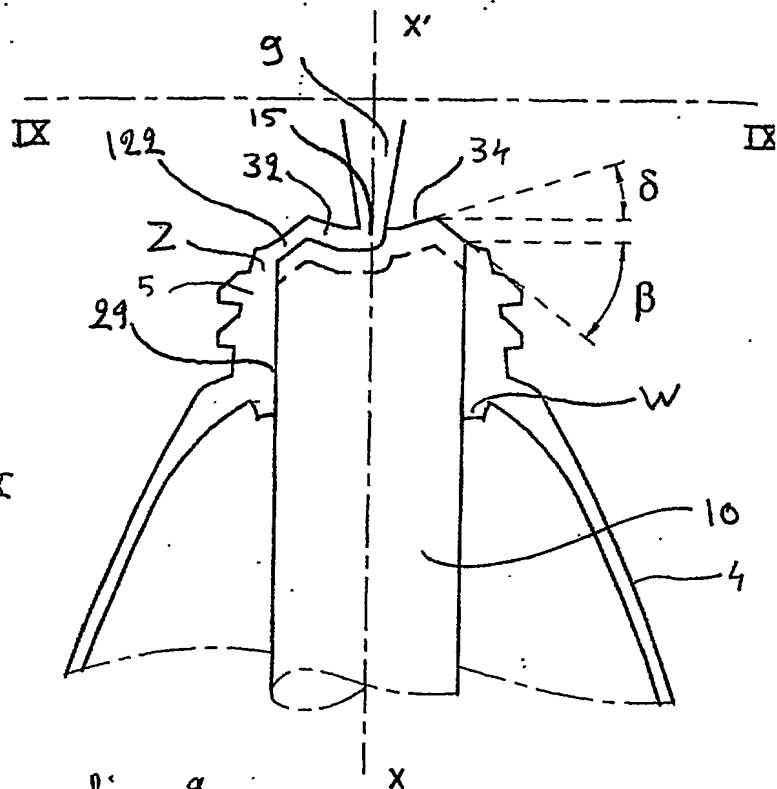


figure 9

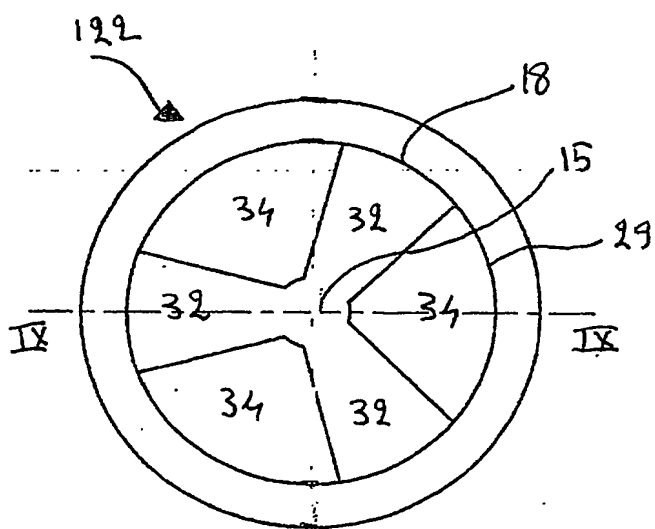


figure 10

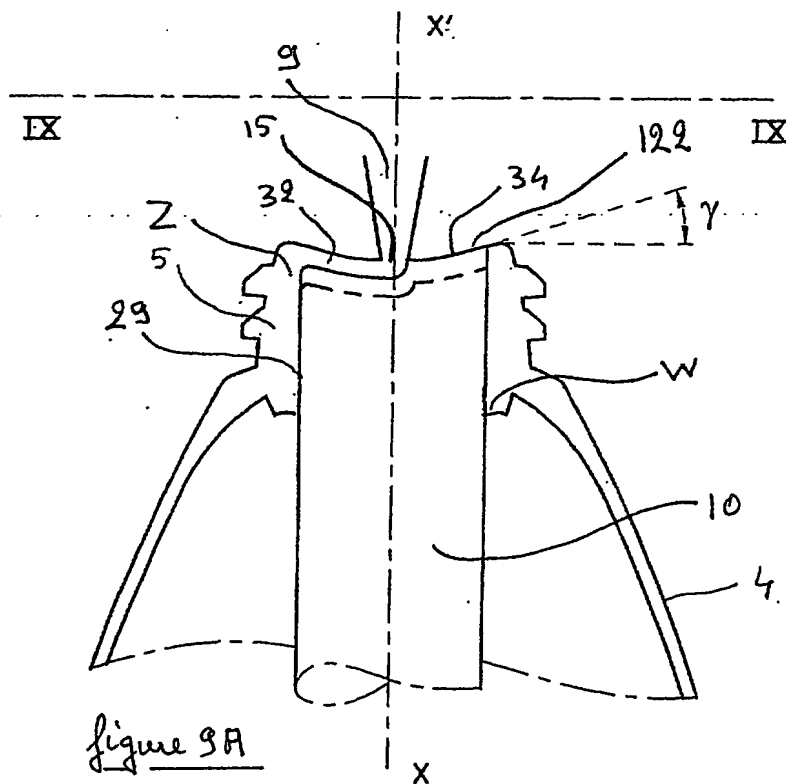


figure 9A

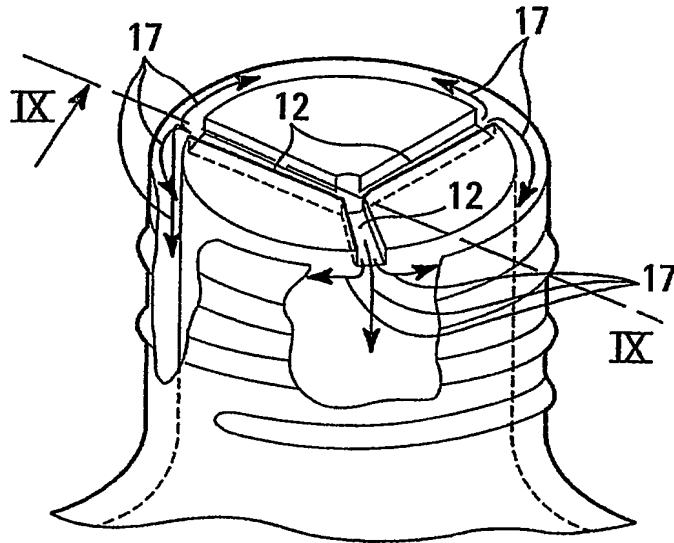


Fig. 8

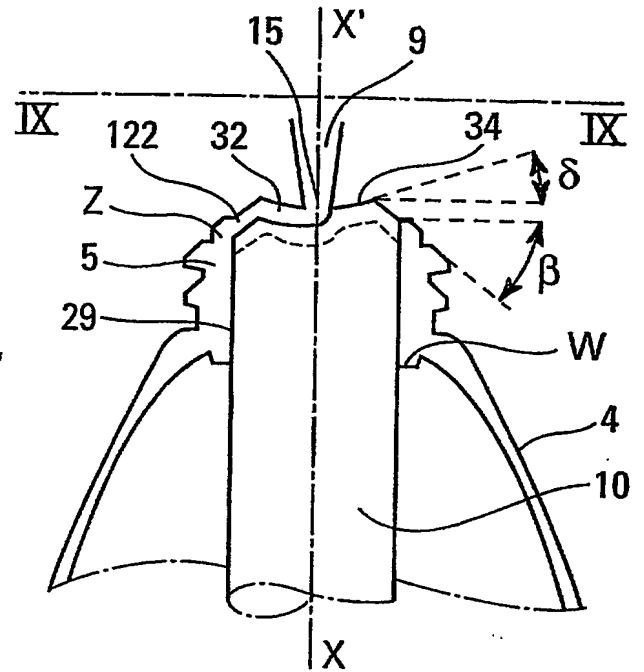


Fig. 9

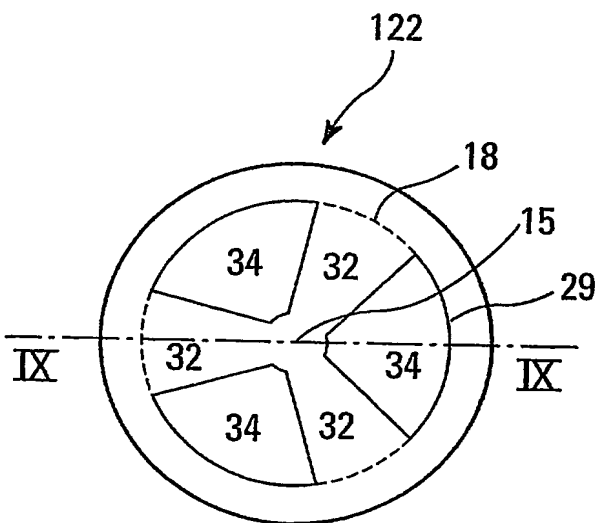


Fig. 10

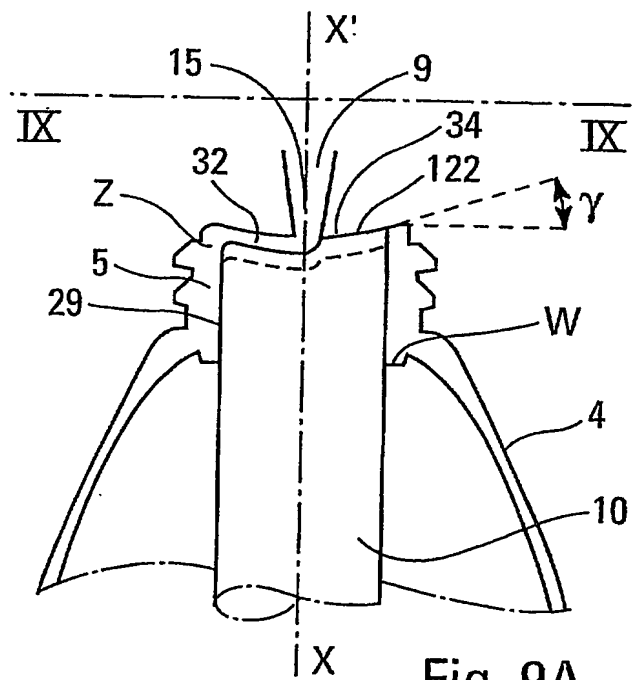


Fig. 9A



# DESSINS PROVISOIRES

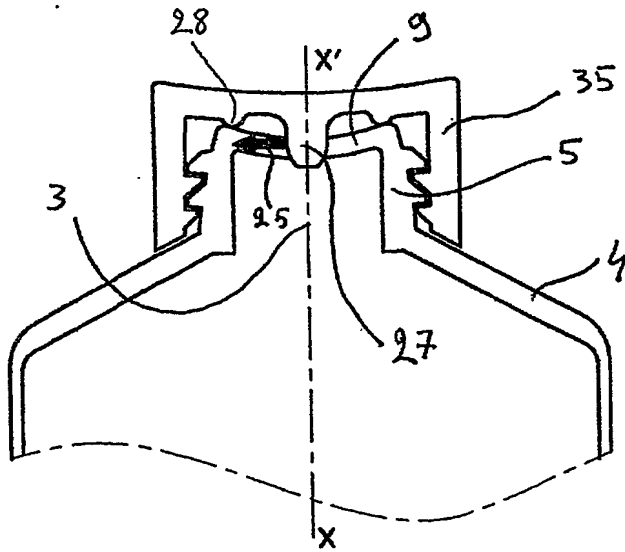


figure 11A

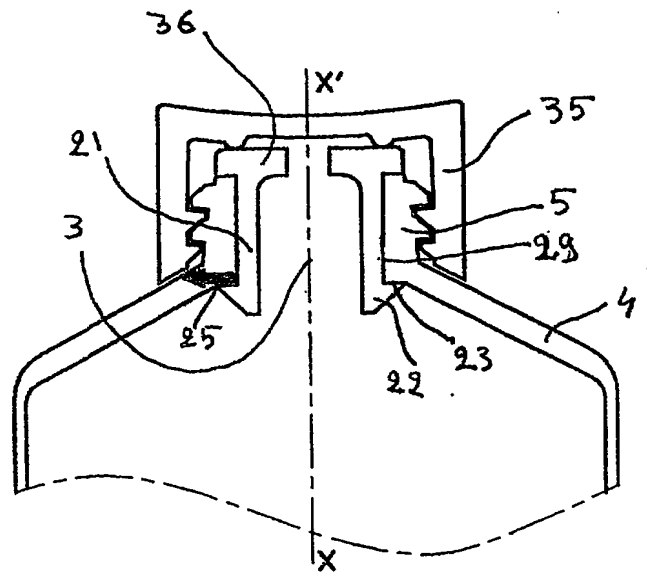


figure 11B

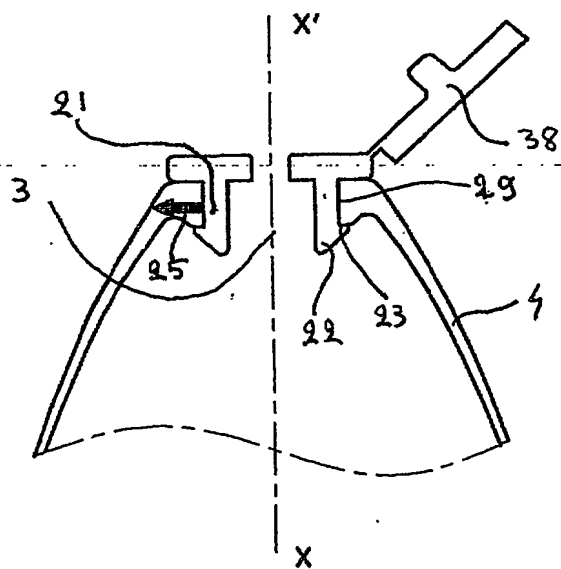


figure 11D.

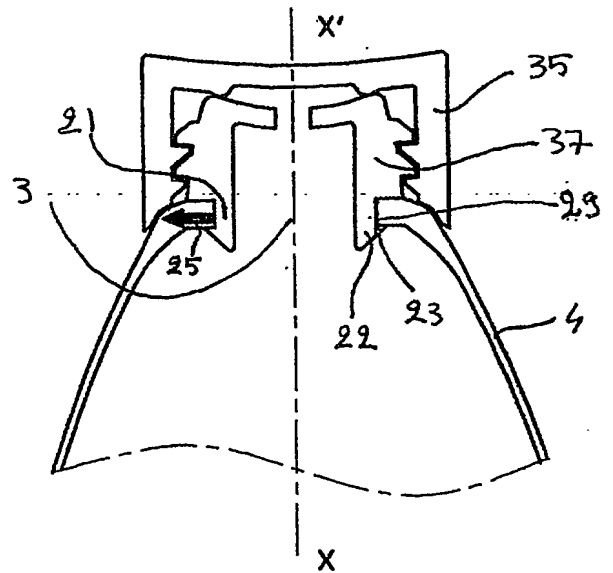


figure 11C

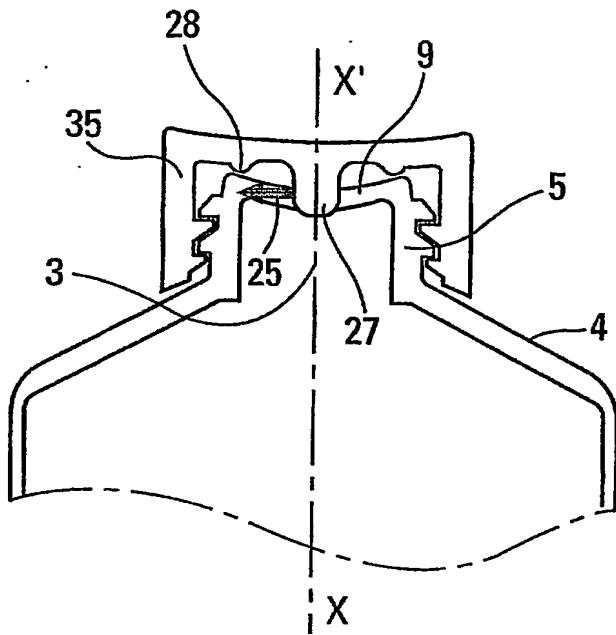


Fig. 11A

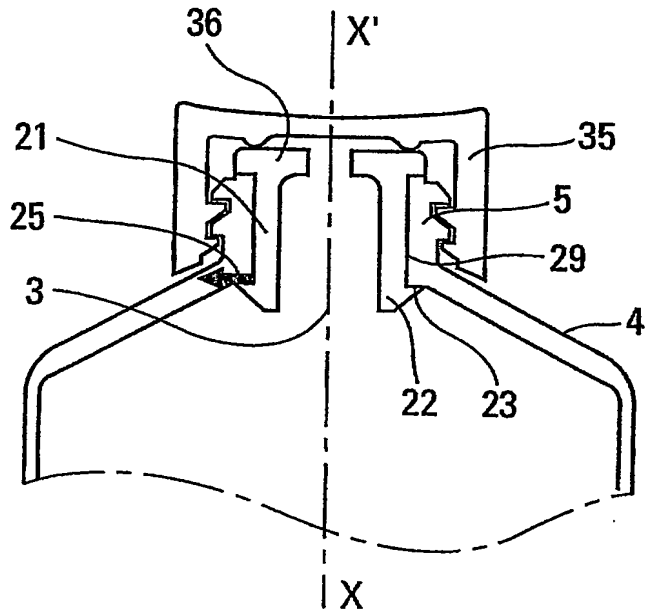


Fig. 11B

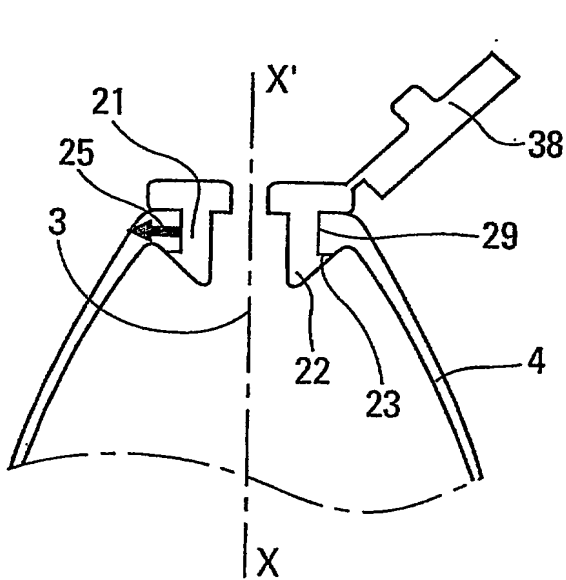


Fig. 11D

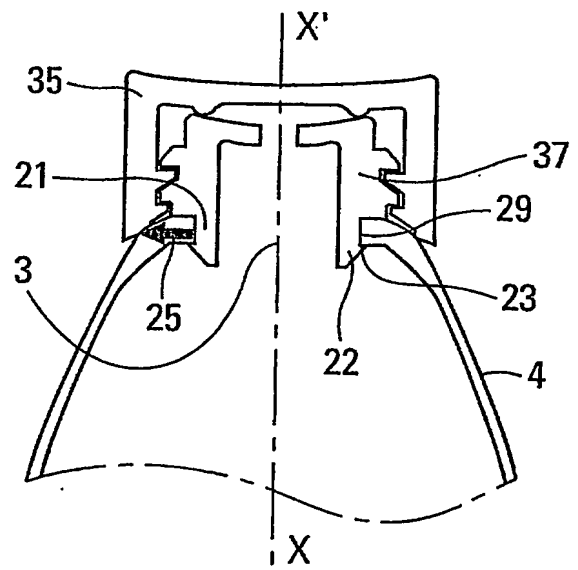


Fig. 11C

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1../1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 © W / 270601



Vos références pour ce dossier (facultatif)		JPB/MC/EB-61109FR
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0350819
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
Tube souple à base de polypropylène, et procédé d'obtention d'un tel tube.		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
CEP INDUSTRIE ZI du Tiennon 63550 SAINT-REMY-SUR-DUROLLE FRANCE		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	DAMBRICOURT
	Prénoms	Géry, Bernard, Marie, Cornil
Adresse	Rue	la Verchère
	Code postal et ville	63300 ESCOUTOUX
Société d'appartenance (facultatif)		
2	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
3	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)		
Le 24 janvier 2003 REMONT Claude 92-4052		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**